И. Н. МАСЛЕНИЦКИЙ,
В. В. ДОЛИВО-ДОБРОВОЛЬСКИЙ,
Г. Н. ДОБРОХОТОВ, С. И. СОБОЛЬ,
Л. В. ЧУГАЕВ, В. В. БЕЛИКОВ

АВТОКЛАВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ



Издательство „Металлургия"
Москва 1969

УДК 669.2/.83 : 66.046.8

Автоклавные процессы в цветной металлургии. Масленицкий И. Н., Доливо-Добровольский В. В., Доброхотов Г. Н., Соболь С. И., Чугаев Л. В. и Беликов В. В. Изд-во «Металлургия», 1969, 349 с.

Рассмотрены физико-химические основы гидрометаллургических процессов, осуществляемых при повышенных давлениях и температурах. Освещена термодинамика и кинетика химических реакций, протекающих в этих условиях. Описаны автоклавные процессы в производстве глинозема. Приведены примеры использования автоклавной гидрометаллургии для получения тяжелых цветных, редких и благородных металлов (цинка, меди, никеля, кобальта, молибдена, вольфрама, урана, золота и металлов платиновой группы). Дано описание разработанных технологических схем.

Предназначена для инженерно-технических работников заводов, научно-исследовательских институтов и проектных организаций цветной металлургии, а также для студентов, специализирующихся по гидрометаллургии цветных металлов. Илл. 171. Табл. 75. Библ. 439 назв.

3—10—3
60—69

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава III

Процессы автоклавного выщелачивания в металлургии тяжелых цветных металлов

Глава IV

Автоклавные процессы извлечения молибдеиа

Глава V

Глава VI

Применеиие повышенных давлений и температур в металлургии благородных металлов

Глава VII

Автоклавные процессы осаждения металлов из растворов

Глава VIII

Аппаратурное оформление автоклавных процессов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Создание материально-технической базы коммунистического общества в нашей стране требует максимального повышения эффективности технологических процессов, механизации и автоматизации металлургических предприятий. В гидрометаллургических процессах производства цветных металлов особого внимания заслуживают автоклавные методы, поскольку они позволяют наиболее простым и удобным способом механизировать металлургические производства, автоматизировать их и резко ускорить течение технологических процессов путем увеличения рабочей температуры и давления. Однако широкое внедрение автоклавных методов в производство тормозилось недостаточной изученностью этих процессов и необходимостью организации промышленного производства основных агрегатов—автоклавов.

В настоящей монографии сделана попытка обобщить исследовательский материал и опыт промышленного применения автоклавных процессов. Несмотря на значительное число исследовательских работ, проведенных как в СССР, так и за границей, критического обобщения накопленного материала в таком объеме до сих пор еще не было сделано.

Обобщение и анализ нового весьма обширного материала потребовало привлечения большого коллектива авторов. Так, главы I и II написаны В.В. Доливо-Добровольским, И. Н. Масленицким и В. В. Беликовым; гл. III — С. И. Соболем и Л. В. Чугаевым; гл. IV— С. И. Соболем и В. В. Беликовым; гл. V — С. И. Соболем; гл. VI — И. Н. Масленицким и Л. В. Чугаевым; гл. VII — Л. В. Чугаевым; гл. VIII — Г. Н. Доброхотовым. Общая научная редакция выполнена И. Н. Масленицким.

Авторы надеются, что эта работа будет полезна специалистам, ведущим исследовательскую работу и занимающимся освоением промышленных автоклавных методов. Интерес к ней определяется широким размахом исследования и строительства автоклавных установок и целых предприятий в нашей стране.

Настоящая работа, несомненно, не лишена недостатков и авторы будут признательны за все замечания и предложения, которые будут сделаны читателями.

ВВЕДЕНИЕ

Автоклавные процессы в цветной металлургии — гидрометаллургические операции, проводимые в герметичной аппаратуре при повышенных температурах и давлениях. Примерами такой технологии могут быть впервые разработанные в нашей стране и хорошо известные процессы извлечения глинозема из бокситов по способу К. И. Байера, получения вольфрамата натрия по способу И. Н. Масленицкого и В. С. Сырокомского и др. Позднее за рубежом автоклавная технология была применена в производстве никеля, кобальта и меди, приготовлении металлических порошков, выщелачивании урана и ряда других металлов. Применяются эти процессы и в нашей стране. Интенсивному развитию автоклавной гидрометаллургии, наблюдаемому в последние десять—пятнадцать лет, способствовало бурное развитие химии и техники высоких давлений.

Широкое внедрение автоклавных процессов в металлургию объясняется также рядом их технологических преимуществ. Так, возможность достижения более высоких температур и концентраций газообразных реагентов обеспечивает благоприятный сдвиг химических равновесий и резкое увеличение скорости большинства реакций. По этим причинам автоклавная технология позволяет эффективно осуществлять такие процессы, которые в обычных условиях протекают крайне медленно и неполно. Другие преимущества автоклавной технологии связаны с применением герметичной аппаратуры, уменьшающей потерю газообразных реагентов и существенно улучшающей условия труда. В ряде случаев автоклавная технология позволяет отказаться от пирометаллургических процессов, связанных с получением больших количеств вредных газов, пыли и других оборотных материалов, и в результате использования непрерывных потоков применить широкую механизацию и автоматизацию производства, повысить извлечение ценных компонентов сырья.

Эти особенности наряду с высокой производительностью труда выгодно отличают автоклавную гидрометаллургию от пирометаллургии.

В настоящее время автоклавные процессы используют для переработки разнообразного минерального сырья и полупродуктов металлургических производств. Лишь в редких случаях с помощью автоклавов проводятся операции, не связанные с глубоким химическим превращением обрабатываемых веществ.

Несравненно чаще автоклавные операции представляют собой сложные физико-химические процессы, в которых переход в раствор тех или других компонентов связан с образованием новых соединений или выделением новых продуктов из раствора. В одних случаях эти процессы имеют характер простого обмена ионами реагирующих компонентов, например растворение окислов в кислотах или щелочах или реакции обменного разложения солей, протекающие без изменения валентности (высокотемпературное выщелачивание никелевых руд кислотами, растворение гидроокислов алюминия растворами едкого натра, извлечение вольфрама из шеелита растворами соды, растворение карбонатов меди при аммиачном выщелачивании медных руд, образование сульфидов цветных металлов при обработке растворов сероводородом и др.). В других случаях химическое взаимодействие компонентов протекает с передачей электронов и изменением валентных состояний. К этому типу процессов относятся многочисленные операции, связанные с реакциями окисления-восстановления. Так протекает, например, автоклавное выщелачивание сульфидов с их окислением газообразным кислородом и образованием растворимых сульфатов и аммиачных комплексов, автоклавное выщелачивание арсенидов с образованием арсенатов, выщелачивание золота и серебра с образованием растворимых цианистых соединений и т. д. Разнообразные реакции восстановления металлов водородом, окисью углерода или сернистым газом под давлением также протекают с обменом электронов и характеризуются повышением валентности восстановителя.

Во всех автоклавных процессах повышение температуры и давления газообразных реагентов повышает эффективность операций. Изменение показателей процессов может обусловливаться как смещением равновесий, так и влиянием кинетических факторов. Благоприятное смещение равновесий вызывается главным образом изменением температуры и увеличением парциального давления реагирующего газа. Знание температурных зависимостей термодинамических функций и коэффициентов

активностей реагирующих веществ позволяет перейти от стандартных значений к заданным конкретным условиям. Определение изобарно-изотермических потенциалов позволяет рассчитывать далее величины констант равновесия и, таким образом, установить условия, обеспечивающие возможность протекания реакций. Однако подавляющее большинство автоклавных процессов, подобно многим реакциям обычной гидрометаллургии, характеризуется весьма значительными отрицательными изменениями термодинамического потенциала, и потому термодинамический метод исследований практически может определять лишь общий характер влияния отдельных факторов, но не конечные результаты операции. Необходимо также учитывать, что для многих случаев отсутствие надежных исходных данных не позволяет получить однозначного ответа.

Влияние температуры на кинетику автоклавных процессов сказывается более заметно и во многих случаях является решающим. В сложных процессах химические реакции обычно протекают по последовательным и часто пространственно раздельным стадиям, включающим, например, растворение газообразных реагентов, перенос молекул растворенного вещества к поверхности частиц твердой фазы, собственно химическую реакцию, десорбцию продуктов реакции и т. д. Общая скорость процесса контролируется наиболее медленной стадией.

Отдельные вопросы термодинамики и кинетики процессов освещаются при описании конкретных технологических операций.

В обычной гидрометаллургии скорости собственно химических реакций сравнительно невелики и наблюдаемые расходы реагентов обеспечиваются сравнительно умеренными диффузионными потоками. Повышение температуры ускоряет реакции, причем химические реакции ускоряются в гораздо большей степени, чем диффузионные процессы. Поэтому в автоклавной технологии в отличие от процессов обычной гидрометаллургии решающими факторами становятся условия протекания промежуточных стадий диффузионного массообмена и переноса реагентов, а не кинетика самих химических реакций. Требования высокой скорости массообмена — высокой интенсивности перемешивания и аэрации — отличают автоклавную аппаратуру от обычных гидрометаллургических устройств. В этой связи выяснение кинетики и механизма реакций позволяет лучше определить оптимальный тип, конструкцию и размер автоклавного оборудования.

Разнообразные свойства исходного сырья и химизм различных процессов обусловливают создание различных

вариантов технологических схем и применяемого оборудования. Каждая из схем складывается в основном из трех последовательных операций или стадий:

1. Растворение ценного металла в результате выщелачивания избирательно действующим растворителем, по возможности не затрагивающим остальные составляющие исходного сырья.

2. Очистка полученного раствора от примесей, мешающих последующему выделению извлекаемого металла в осадок требуемой чистоты.

3. Осаждение ценного металла из раствора в чистом виде или в форме соединения, по возможности свободного от посторонних примесей.

Такая последовательность сохранена в книге при описании технологии по металлам.

В одних технологических схемах возможные химические реакции осуществляют при повышенных температурах и давлениях на всех основных стадиях, в других — только на двух или одной из них. Чаще всего автоклавные методы применяются для выщелачивания и осаждения извлекаемого металла, реже — для очистки растворов.

Кроме этих основных стадий, технологические схемы включают и ряд вспомогательных операций, связанных с подготовкой сырья и разделением получаемых продуктов. Эти операции не рассматриваются в этой книге.

АВТОКЛАВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМА

I

Металлургия алюминия — одна из главнейших отраслей цветной металлургии. Как известно, получение алюминия состоит из двух основных этапов: производство глинозема из рудного сырья и электролитическое получение алюминия из глинозема. Если второй этап имеет единую технологию для всех, как отечественных, так и заграничных, заводов, то получение глинозема осуществляется на многих заводах по разным схемам. В зависимости от качества и вещественного состава исходного сырья для производства глинозема применяется или метод спекания, или метод автоклавного выщелачивания по способу Байера. Последний процесс (как и все остальные стадии процессов получения алюминия) ныне детально изучен и освещен в многочисленных печатных работах, монографиях и учебниках. Достаточно указать капитальные работы В. А. Мазеля [1], С. И. Кузнецова [2], А. И. Лайнера [3], С. И. Кузнецова и В. А. Деревянкина [4], А. И. Беляева [5, 6] и ряда других авторов.

Тем не менее мы считаем необходимым хотя бы кратко охарактеризовать основные положения автоклавной технологии извлечения глинозема из рудного сырья (не касаясь дальнейших стадий процесса Байера, равно как и производства глинозема иными способами, а также электролитического получения алюминия). При этом мы руководствовались следующими соображениями. Во-первых, автоклавное извлечение глинозема в процессе Байера является в практике гидрометаллургии первым примером обработки рудного сырья при повышенной температуре и давлении (этот процесс был впервые разработан еще в 90-х годах прошлого столетия в России и отсюда получил широкое распространение во всем мире). Во-вторых, автоклавное выщелачивание глинозема — относительно простой автоклавный технологический процесс, протекающий без участия газовой фазы и по существу не связанный тормозящим влиянием нерастворимых

продуктов реакции. Наконец, при рассмотрении процесса Байера можно особенно наглядно убедиться в большой роли вещественного состава сырья при его гидрометаллургической переработке.

СВОЙСТВА ОКИСИ И ГИДРАТОВ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Известны трехводная и одноводная формы гидроокиси алюминия. Первая встречается в природе в виде минерала гидраргиллита (гиббсита) $Al(OH)_3$ или $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ и может быть получена искусственно при разложении алюминатных растворов. В обыкновенных условиях гидраргиллит — наиболее устойчивая форма гидроокиси алюминия, в которую с течением времени переходят как окиси, так и гидроокиси алюминия.

К одноводным гидратам алюминия относятся бемит и диаспор. Они встречаются в природе в виде одноименных минералов. По сравнению с бемитом диаспор — химически менее активная форма гидроокиси алюминия: растворимость бемита в щелочах и кислотах выше, чем диаспора.

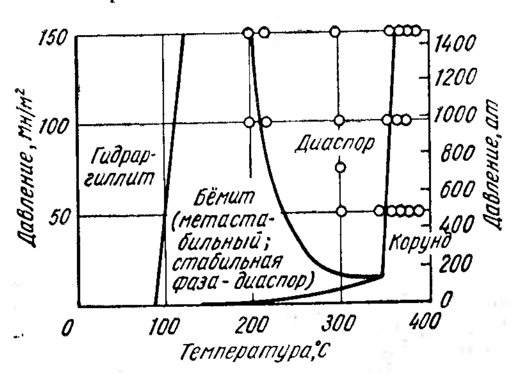


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе глинозем — вода при относительно невысоких давлениях водяного пара

Равновесное состояние системы Al_2O_3—H_2O при разных температурах и давлениях изучали многие исследователи [7—10].

Последние, наиболее детальные, данные принадлежат Кеннеди [10]. На рис. 1 приведена одна из построенных им диаграмм (для относительно не очень высоких давлений водяного пара), в общих чертах хотя и сходная с диаграммой Эрвина и Осборна [8], но отличающаяся более точным разграничением полей отдельных твердых фаз. В отличие от предположения Эрвина и Осборна исследования Кеннеди показали, что бемит представляет собой фазу метастабильную (стабильной является диаспор), но при не слишком высоких давлениях реакция превращения бемита в диаспор сильно заторможена, скорость ее ничтожно мала, так что бемит может сохраняться практически неопределенно долгое время. Давления, ограничивающие область быстрого превращения бемита в диаспор, понижаются с ростом температуры. В точке, отвечающей температуре 350° С и давлению 15 *Мн/м²* (около 150 *ат*), бемит, диаспор и корунд в равновесии с флюидной фазой могут сосуществовать длительное время. Однако эта точка не является точкой четверного равновесия, ибо бемит, как было сказано, представляет собой неравновесную, метастабильную фазу. При более низких давлениях температурная граница превращения бемита непосредственно в корунд в сильной степени зависит

от давления водяных паров, резко уменьшаясь с понижением последнего. Далее было установлено, что при низких давлениях водяного пара гидраргиллит начинает терять воду, превращаясь в бемит уже при 80° С. С повышением давления температура превращения возрастает, достигая температуры, указанной ранее Эрвином и Осборном (130° С), лишь при давлении свыше 200 *Мн/м²* (~2000 *ат*). Следует заметить, что вывод Кеннеди об отсутствии области устойчивого существования бемита нельзя считать бесспорным. Некоторые исследователи [9] указывают на возможность превращения диаспора в бемит при низких температурах и давлениях.

Диаграммы описывают равновесие системы Al_2O_3—H_2O в зависимости от температуры в весьма широком интервале давлений. В технологии производства глинозема эти диаграммы представляют интерес в ограниченной области сравнительно низких давлений, не превышающих обычно нескольких меганьютонов на квадратный метр. В этих узких пределах рассматриваемые диаграммы равновесия играют существенную роль при оценке возможных фазовых превращений гидроокислов алюминия, характеризующихся различной их химической активностью.

С производственной и с научной стороны большое значение имеет скорость растворения окиси и гидроокисей алюминия в растворах кислот и в особенности щелочей. Эта скорость зависит от величины удельной поверхности или степени дисперсности растворяющегося твердого вещества. По величине удельной поверхности природные гидроокиси алюминия располагают обычно в следующий ряд: гидраргиллит, бемит, диаспор. Наименее активна природная окись алюминия — корунд.

ВАЖНЕЙШИЕ МИНЕРАЛЫ АЛЮМИНИЯ И РУДЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА

Вследствие своей высокой химической активности алюминий встречается в природе только в связанном состоянии, в форме собственно алюминиевых минералов и в составе силикатных горных пород. Важнейшие минералы алюминия, используемые для производства глинозема, приведены в табл. 1.

Другие алюминиевые минералы, в том числе с высоким содержанием окиси алюминия, для автоклавной переработки на глинозем непригодны. Так, например, кианит, андалузит, силлиманит, имеющие один и тот же состав $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и содержащие 63,2% окиси алюминия, обычно используются для производства огнеупоров или же для выплавки силикоалюминия в электрических печах и получения из него силумина. Также нельзя автоклавным способом перерабатывать на глинозем такие минералы, как лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 4SiO_2$, встречающийся в природе иногда в виде больших скоплений, анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и, тем более, полевые шпаты (ортоклаз, альбит). Эти алюмосиликаты с относительно низкими содержаниями окиси

Таблица 1

Важнейшие минералы алюмииия, имеющие значение в автоклавной металлургии глинозема

Название минерала	Химическая формула	Содержание Al_2O_3 %	Примечание
Корунд	Al_2O_3	100	В чистом виде встречается редко. Первичный корунд кристаллизуется из магмы, обогащенной окисью алюминия. Вторичный корунд образуется в результате метаморфизма продуктов выветривания алюмосиликатов
Диаспор Бемит Гидраргиллит (гиббсит)	$Al_2O_3 \cdot H_2O$ $Al_2O_3 \cdot H_2O$ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	85 85 65,4	Природные гидраты окиси алюминия. Основные составляющие бокситов. Обычно образуются из алюмосиликатов при экзогенных процессах выветривания; редко — гидротермального происхождения
Каолинит	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	39,5	Очень широко распространен в природе. Обычный спутник гидроокисей алюминия в составе бокситов
Алунит	$(K, Na)_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$	37—39	Встречается вкрапленными массами, образовавшимися в результате действия сернокислых гидротермальных растворов на щелочные полевошпатные породы. Служит источником получения, помимо глинозема, также сульфата калия, серной кислоты и других ценных продуктов
Нефелин	$(Na, K) \cdot AlSiO_4$	32—36	Встречается в природе иногда совместно с апатитом, образуя апатито-нефелиновые породы. Помимо глинозема, при переработке нефелина получают поташ, соду и цемент

Таблица 2

Химический состав бокситов различного типа некоторых отечественных и зарубежных месторождений

Тип боксита	Месторождения	Содержание, %				Примечание	Литература
		Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2		
Гидраргиллитовый	Средне-Уральские	30—39	4—9	15—20	3—4	Железо часто содержится в форме сидерита	[3], [6]
	Енисейские	32—46	6—10	25—35	4,8—5,5	Иногда присутствует корунд	[6]
	Северо-Казахстанские	40—50	5—15	10—12	2,3—2,5	Железо часто содержится в форме сидерита	[6]
	Острова Ямайки	46—50	0,4—3,5	17—23	—	—	[6]
Гидраргиллито-бемитовый	Северо-Западных районов СССР	39—46	8—15	14—16	2—3	—	[3, 6]
	Венгерские	48—63	2—14	20—30	2,5—3,5	В некоторых разностях до 70% Al_2O_3 и 2—3% SiO_2	[3, 6]
Бемито-диаспоровый	Северо-Уральские	51—57	2,5—8,5	20—25	2,2—3,0	В некоторых разностях до 6—8% серы в форме пирита	[3, 6]
	Южно-Уральские	48—60	5—12	18—20	2,5—3		[6]
	Франции (департамента Вар)	57—62	3—5	18—26	3—4	—	[5]

алюминия служат источниками образования вторичных минералов и руд, служащих для производства глинозема.

Алюминиевые минералы в природе встречаются обычно совместно с другими минералами, не содержащими алюминия, образуя оруденелую горную породу, которая при достаточном для экономически рентабельной переработки содержании глинозема может служить сырьем для алюминиевой промышленности. До настоящего времени главное сырье — бокситы, на которых базируется около 95% мирового производства глинозема. Основные составляющие боксита — минералы гидраргиллит (гиббсит), бемит и диаспор. Различают бокситы гидраргиллитовые, гидраргиллит-бемитовые, бемит-диаспоровые и диаспоровые. Внешний вид бокситов разнообразен: от красных цветов до белых. Химический состав боксита колеблется в широких пределах как по содержанию окиси алюминия, так и по содержанию примесей и гидратной воды. Чем больше в бокситах окиси алюминия и выше кремневое отношение (весовое отношение $Al_2O_3 : SiO_2$), тем выше качество боксита как сырья для производства глинозема. Существенное значение имеет и минеральная форма содержания в боксите глинозема и кремнезема.

Исследование вещественного состава бокситов в СССР впервые было успешно осуществлено академиком Н. С. Курнаковым и Г. Г. Уразовым методом термического анализа [11]. Несколько позже в институте «Механобр» И. Н. Масленицкий разработал методику фазового анализа бокситовых пород на основе изучения химических свойств природных гидратов [12—15]. В итоге этих исследований была произведена технологическая оценка ряда бокситов отечественных месторождений. В последующие годы многочисленные работы, выполненные как у нас, так и за границей, дали богатый материал для оценки вещественного состава бокситов ряда известных и новых месторождений. В табл. 2 приведен химический состав бокситов разного типа, характеризующий различные месторождения.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГЛИНОЗЕМА ИЗ БОКСИТОВ

В настоящее время основная масса глинозема извлекается из бокситов выщелачиванием в автоклавах природных гидратов окиси алюминия щелочными растворами с образованием водорастворимых алюминатов натрия. Полученные алюминатные растворы после разбавления и отделения шлама подвергают гидролитическому разложению при перемешивании с затравкой гидроокиси алюминия (так называемая операция «выкручивания» или декомпозиции). При разложении раствора затраченная на выщелачивание боксита щелочь высвобождается и после упаривания вновь возвращается на выщелачивание. Принципиальная схема основных операций показана на рис. 2.

Таким образом, сущность процесса Байера сводится к обратимой реакции:

гидроокись алюминия + щелочь $\rightleftarrows$ раствор алюмината, равновесие которой при выщелачивании сдвинуто вправо, при осаждении гидроокиси — влево. Отсюда следует, что оборотный выщелачивательный раствор наряду со щелочью содержит известное остаточ-

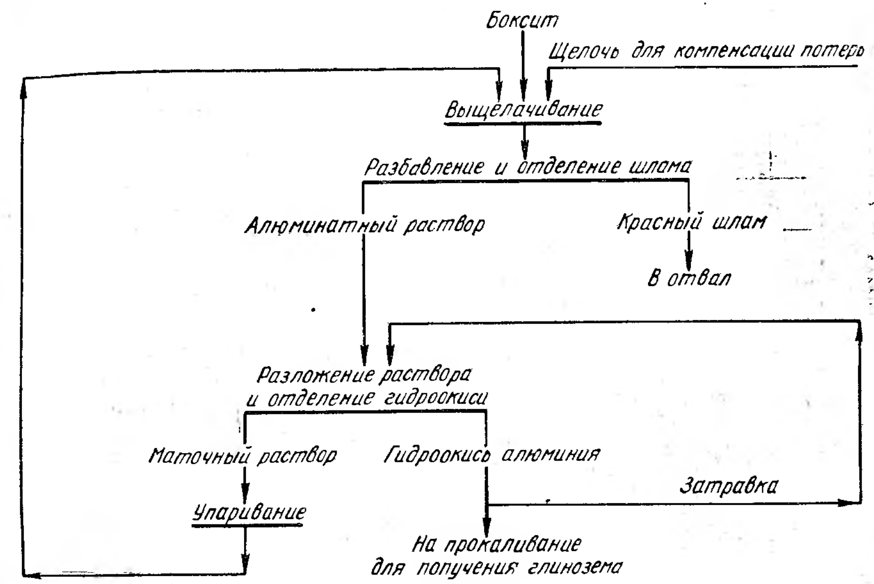


Рис. 2. Схема основных операций процесса получения глинозема по способу Байера

ное количество алюмината, а раствор, направляемый на осаждение гидроокиси алюминия, — некоторое количество неизрасходованной при выщелачивании щелочи.

Растворимость глинозема в щелочных растворах

Для понимания процесса выщелачивания надо знать, как меняется растворимость гидроокисей алюминия в щелочных растворах в зависимости от их концентрации при различной температуре.

Впервые влияние температуры на состав равновесных алюминатных растворов обобщил Г. К. Магаршак [16]. Он установил, что в интервалах температур 30—95 и 150—200° С содержание окиси алюминия в растворе с повышением температуры непрерывно увеличивается и тем сильнее, чем выше концентрация Na_2O. В интервале температур 95—150° С при низких концентрациях Na_2O содержание окиси алюминия также повышается с ростом температуры, но значительно меньше, чем в других температурных интервалах. С повышением концентрации Na_2O до 12,0% рост содержания глинозема в растворе постепенно затухает, дальнейшее повышение концентрации Na_2O приводит уже к снижению содержания Al_2O_3 с ростом температуры от 95 до 150° С и тем сильнее, чем выше щелочность.

Снижение содержания окиси алюминия в равновесных растворах при температуре 95—150° С обусловлено превращением гидраргиллита в бемит, растворимость которого в щелочах ниже. В интервале температур 150—200° С влияние концентрации щелочи и температуры раствора выражено менее резко, чем при температуре 30—95° С. Это объясняется большей стойкостью и меньшей растворимостью бемита в щелочах по сравнению с гидраргиллитом. Опыты Магаршака были поставлены с широкими интервалами температур, что позволяет лишь приближенно судить о температуре перехода гидраргиллита в бемит.

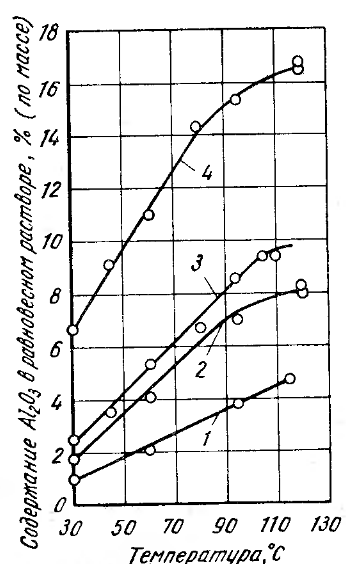


Рис. 3. Политермы системы $Al_2O_3—Na_2O—H_2O$ в интервале температур от 30 до 120° С: *1* — 5,6% Na_2O; *2* — 9,6% Na_2O; *3* — 12% Na_2O; *4* — 20% Na_2O

Значительно позже аналогичные исследования были проведены У. Фульда и Г. Гинзбергом [17]. Авторы констатировали снижение растворимости глинозема, связанное с переходом гидраргиллита в бемит. На построенных этими исследователями кривых излом, отвечающий точке превращения, произвольно отнесен к температуре 105° С. В действительности температурный интервал составлял 95—128° С и положение точки перехода определяется лишь границами этого интервала.

Результаты, полученные Ф. Ф. Вольфом и С. И. Кузнецовым [18, 19] при изучении растворимости глинозема в растворах щелочей при температурах от 30 до 120° С, показали, что до этой температуры еще не наблюдается снижения растворимости глинозема, а лишь известное уменьшение ее температурной зависимости (рис. 3). Таким образом, точка перехода гидраргиллита расположена выше 120° С; ниже этой температуры равновесная твердая фаза представлена гидраргиллитом.

Несмотря на существенные расхождения цифровых данных рассмотренных исследований, все они однозначно подтверждают факт значительного повышения растворимости глинозема с ростом температуры и концентрации щелочи. С помощью диаграмм равновесия алюминатных растворов можно проследить изменения, происходящие в них при растворении глинозема и разложении алюминатных растворов для его выделения. Для этого на диаграмму системы $Na_2O—Al_2O_3—H_2O$ наносят точки, отвечающие составам обычных растворов в практике глиноземного производства. Соединяя эти точки прямыми линиями, получаем замкнутый многоугольник в выбранных координатах, характеризующий процесс Байера (рис. 4). Цикл процесса начинается с выщелачивания боксита (разложения). Состав оборотного раствора отвечает точке *А*, состав раствора после выщелачивания — точке *Б*. Линия *АБ* — линия выщелачивания.

Направление этой линии зависит от того, в какой гидратной форме представлена гидроокись алюминия, содержащаяся в боксите, и от влажности боксита. Так, на рис. 4 представлено выщелачивание бемитового боксита, характеризующееся направлением прямой, пересекающейся с осью ординат в точке, отвечающей составу $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Пусть выщелачивание производится при температуре 200° С. Из

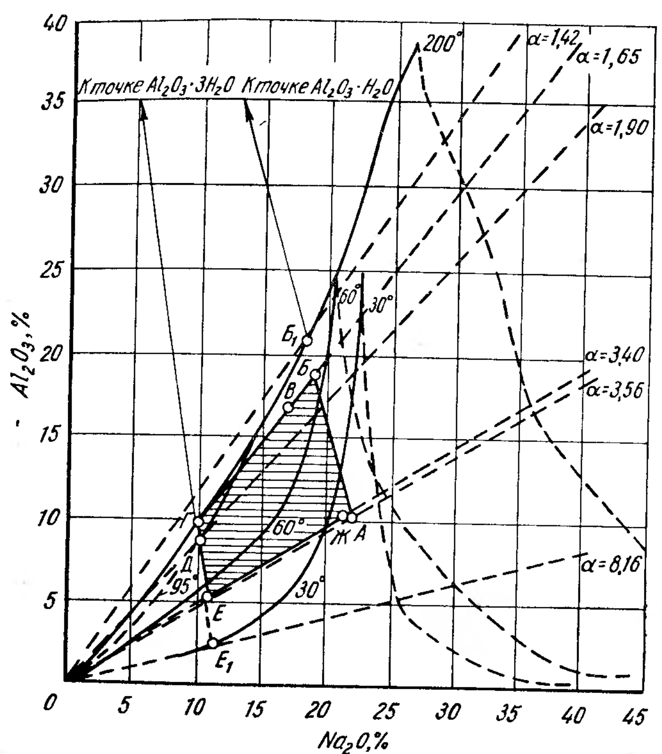


Рис. 4. Цикл процесса Байера в системе $Al_2O_3—Na_2O—H_2O$

диаграммы видно, что точка *А* расположена под изотермой 200° С. Раствор не насыщен окисью алюминия при температуре 200° С и способен еще растворять ее при этой температуре. Раствор, соответствующий точке *Б*, расположен также под изотермой 200° С, т. е. раствор может растворить еще некоторое количество глинозема. Чем ближе расположена точка *Б* к изотерме, тем полнее использована щелочь.

Следующая фаза — разбавление раствора. Если для обогрева автоклава применяется острый пар, то разбавление начинается уже в автоклаве, и состав раствора переместится в точку *В*, а точки *Б* и *В* будут находиться на прямой, продолжение которой пересекает начало координат, ибо соотношение между количествами Al_2O_3 и Na_2O в растворе сохраняется. Сохраняется оно и при дальнейшем раз-

2*

бавлении (вне автоклава), т. е. точка $Г$, отвечающая раствору после разбавления, расположена на той же прямой. Линия $ГД$ указывает, как на операции разложения (декомпозиции) изменяется состав исходного алюминатного раствора при смешении с затравкой, неполностью отмытой от маточного раствора. Декомпозиция раствора — линия $ДЕ$. Линии $ЕЖ$ и $ЖА$ — изменение состава маточного раствора при упаривании и оборотного раствора при подшихтовании щелочи.

Рассмотренная диаграмма позволяет не только наглядно представить течение процесса Байера, но и по изменениям состава растворов при каждой последовательной операции графически или аналитически рассчитать их технологические показатели и эффективность процесса в целом.

Константы равновесия реакций взаимодействия гидратов окиси алюминия с щелочными растворами

В настоящее время еще нет единой, общепризнанной трактовки всех сложных явлений, наблюдаемых в процессе Байера, как нет и общей точки зрения на природу алюминатных растворов [3, 4]. У разных авторов можно встретить различные математические формулировки, выражающие условия равновесия протекающих реакций. Ранее взаимодействие гидроокисей алюминия с растворами щелочи предполагали протекающим с образованием ионов алюминиевой кислоты. Считали, что при растворении гидраргиллита идет реакция

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows AlO_2^- + 2H_2O \qquad (1)$$

и при растворении бемита (или диаспора)

$$AlOOH + OH^- \rightleftarrows AlO_2^- + H_2O. \qquad (2)$$

Соответственно константы равновесия этих реакций выражали следующими уравнениями:

для гидраргиллита

$$K_a' = \frac{a_{AlO_2^-} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}} \qquad (3)$$

и для бемита

$$K_a'' = \frac{a_{AlO_2^-} \cdot a_{H_2O}}{a_{OH^-}}, \qquad (4)$$

где K_a' и K_a'' — константы равновесия реакций растворения соответственно гидраргиллита и бемита;

$a_{AlO_2^-}$ — активность алюминат-ионов;

a_{OH^-} — активность гидроксил-ионов;

a_{H_2O} — активность воды.

Здесь в уравнениях констант равновесия активности продуктов реакции помещены в числителе, а исходных веществ — в знаменателе. Соответственно в формуле, связывающей константу равновесия с величиной изменения изобарно-изотермического потенциала реакции, перед логарифмом константы ставится знак «минус», т. е. пишется $\Delta Z_T^0 = -RT \ln K_a$.

При ином способе написания константы, т. е. помещая в числителе исходные вещества, а в знаменателе продукты реакции, получим иное численное значение константы (обратную ее величину). В этом последнем случае в формуле для изобарно-изотермического потенциала необходимо ставить знак «плюс», т. е. писать $\Delta Z_T = +RT \ln K_a$. Это следует иметь в виду, поскольку в литературе разные авторы используют различные способы написания констант равновесия.

Возвращаясь к приведенным выше уравнениям констант равновесия взаимодействия гидратов окиси алюминия с растворами щелочи и выразив активности гидроксильных ионов через ионное произведение воды K_w, а полученные произведения активностей водородных и алюминатных ионов — через произведение растворимости алюминиевой кислоты $Пр$, получим:

$$K_a' = \frac{Пр \cdot a_{H_2O}^2}{K_w}; \qquad (5)$$

$$K_a'' = \frac{Пр \cdot a_{H_2O}}{K_w}. \qquad (6)$$

Величина произведения растворимости алюминиевой кислоты, неоднократно определяемая различными исследователями, колеблется в широких пределах. Она различна для разных ступеней постепенного старения алюмогеля. Последнее протекает по схеме: аморфная гидроокись алюминия → бемит → байерит → гидраргиллит.

Произведения растворимости для этих веществ, установленные Фрикке и Мейрингом [20], зависят от водородного показателя и состава раствора, находящегося в контакте с гидроокисью алюминия; при 18° С для различных степеней старения алюмогеля $Пр$ имеет следующие значения:

Аморфная гидроокись	$6 \cdot 10^{-13}$
Бемит	$4 \cdot 10^{-13}$
Байерит	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$
Гидраргиллит	$2{,}5 \cdot 10^{-15}$

Остальные величины, входящие в выражения констант равновесия — ионное произведение воды и ее активность, могут быть найдены в справочной литературе.

Согласно современным представлениям ионной теории строения алюминатных растворов, о чем будет сказано ниже, реакции

растворения гидраргиллита и бемита в растворах щелочей протекают с образованием комплексных алюминатных ионов $Al(OH)_4^-$ [4]:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^-; \tag{7}$$

$$AlOOH + OH^- + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_4^-. \tag{8}$$

В этом случае константы равновесия выразятся уравнениями:

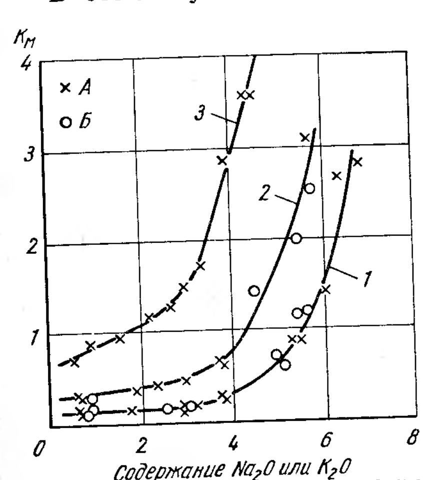


Рис. 5. Изменение отношения концентраций алюминат-ионов к гидроксил-ионам $К_м$ в равновесных растворах:

А — система $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$; *Б* — система $K_2O-Al_2O_3-H_2O$; *1* — 30° С; *2* — 60° С; *3* — 95° С

$$K_a' = \frac{a_{Al(OH)_4^-}}{a_{OH^-}} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{Al(OH)_4^-}}{K_w}; \tag{9}$$

$$K_a'' = \frac{a_{Al(OH)_4^-}}{a_{OH^-} \cdot a_{H_2O}} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{Al(OH)_4^-}}{K_w \cdot a_{H_2O}}, \tag{10}$$

где $a_{Al(OH)_4^-}$ — активность комплексных анионов $Al(OH)_4^-$.

Экспериментальному определению констант равновесия указанных реакций посвящена работа С. И. Кузнецова [21], при выполнении которой автор пользовался известной методикой Рендалла и Спенсера [22]. Из полученных опытным путем данных о составах равновесных растворов автор вычислял отношения концентраций ионов $Al(OH)_4^-$ и OH^-:

$$К_м = \frac{m_{Al(OH)_4^-}}{m_{OH^-}}, \tag{11}$$

где $m_{Al(OH)_4^-}$ и m_{OH^-} — концентрации соответственно ионов $Al(OH)_4^-$ и OH^-, выраженные в г-ионах на 1000 *г* воды.

Величина $К_м$ не является константой равновесия. Она увеличивается с повышением концентрации свободной щелочи алюминатного раствора, находящегося в равновесии с твердой фазой гидроокиси алюминия. На рис. 5 представлена указанная зависимость для температур 30, 60 и 95° С. При 30° С величина $К_м$ мало изменяется до концентрации свободной щелочи в растворе около 3—4 *моль* на 1000 *г* воды. Для 60° С и особенно для 95° С возрастание $К_м$ с увеличением концентрации выражено более резко, что свидетельствует о различном изменении активности ионов $Al(OH)_4^-$ и OH^-. При

более значительных концентрациях щелочи наблюдается излом кривых, связанный с изменением состояния растворов, возможно с дегидратацией ионов $Al(OH)_4^-$ и переходом их в ионы $AlO(OH)_2^-$ [21, 23], а также образованием более сложных ионов $Al(OH)_5^{2-}$ и $Al(OH)_6^{3-}$. В разбавленных растворах алюминий находится, по-видимому, только в форме простых ионов $Al(OH)_4^-$ [24], и величину $К_м$ можно рассчитывать, как было указано, в виде отношения концентраций ионов $Al(OH)_4^-$ и OH^-.

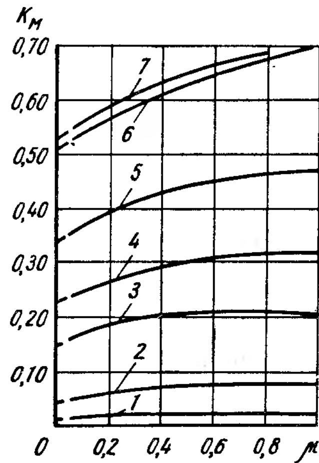


Рис. 6. Изменения $К_м$ в зависимости от ионной силы алюминатных растворов:

1 — 25° С; *2* — 30° С; *3* — 45° С; *4* — 60° С; *5* — 80° С; *6* — 100° С; *7* — 120° С

Чтобы от величины $К_м$ перейти к константе равновесия K_a, нужно первую умножить на отношение коэффициентов активности ионов $Al(OH)_4^-$ и OH^-:

$$K_a = К_м \frac{\gamma_{Al(OH)_4^-}}{\gamma_{OH^-}}. \tag{12}$$

Так как, однако, коэффициенты активности ионов $Al(OH)_4^-$ не известны, то константу K_a определяли по кривым зависимости $К_м$ от ионной силы раствора μ экстраполяцией на ось ординат, т. е. к значению μ, равному нулю. Коэффициенты активности ионов при этом равны единице и $К_м = K_a$. Зависимость величины $К_м$ от ионной силы раствора при разных температурах, по данным Кузнецова [21], показана на рис. 6. Сходный прием несколько позже был использован также в работе Руссела, Эдвардса и Тэйлора [7] по определению констант равновесия реакций взаимодействия гидраргиллита, а также байерита и бемита с растворами едкого натра. Установленная экспериментально в последней работе зависимость констант равновесия от температуры выражается следующими формулами:

для гидраргиллита

$$\lg K_a' = -\frac{7340}{4{,}574T} + 4{,}11; \tag{13}$$

для байерита

$$\lg K_a'' = -\frac{5240}{4{,}574T} + 3{,}01; \tag{14}$$

для бемита

$$\lg K_a''' = -\frac{4760}{4{,}574T} + 2{,}22. \tag{15}$$

Здесь величины —7340, —5240 и —4760, стоящие в числителе первого члена правой части каждого уравнения, представляют собой

теплоты растворения, соответственно гидраргиллита, байерита и бемита (выраженные в *кал/моль*), которые могут быть принятыми постоянными в рассматриваемом температурном интервале. Это следует из уравнения Вант-Гоффа, связывающего константу равновесия с тепловым эффектом реакции в зависимости от температуры:

$$d \ln K = -\frac{\overline{Q}}{RT^2} dT \qquad (16)$$

или в интегрированной форме:

$$\ln K = \frac{\overline{Q}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}, \qquad (17)$$

где $\overline{Q}$ — тепловой эффект реакции, *кал/моль*;
R — универсальная газовая константа, *кал/(моль·град)*;
T — абсолютная температура, °K;
K — константа равновесия.

Переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получаем:

$$\lg K = \frac{\overline{Q}}{2{,}3R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}. \qquad (18)$$

Таким образом, растворение гидроокислов алюминия в растворах едкого натра протекает с поглощением тепла. Результаты калориметрических определений теплот реакций взаимодействия гидроокиси алюминия с растворами щелочи по данным различных авторов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Тепловые эффекты реакций взаимодействия гидроокиси алюминия с растворами едкого натра

Направление реакции	Температура определения °C	Концентрация в исходном растворе, г/л		Теплота реакции дж/моль (кал/моль)	Литература
		Na_2O	Al_2O_3		
Растворение $Al(OH)_3$	100	100	—	—21 000 (—5000)	[25]
	100	380	—	—23 000 (—5500)	[25]
	100	380	130	—17 600 (—4200)	[25]
	77,3	300	—	—22 800 (—5460)	[26]
Кристаллизация $Al(OH)_3$ из раствора	17	130	140	+23 500 (+5600)	[27]

Известные расхождения полученных результатов объясняются различиями как температурных условий, так и химической формы полученной осаждением гидроокиси алюминия. Ближе всего полученные результаты отвечают приведенным выше значениям теплот

реакций растворения байерита. Во всяком случае все экспериментальные данные убедительно подтверждают эндотермический эффект растворения гидроокиси алюминия в щелочных растворах.

Подставив в выражение изобарно-изотермического потенциала

$$\Delta Z = -4{,}574 T \lg K_a \qquad (19)$$

значения констант равновесия реакций растворения гидраргиллита, байерита и бемита (13), (14) и (15), получим соответственно:

для гидраргиллита

$$\Delta Z_T = 7{,}34 - 0{,}0188T; \qquad (20)$$

для байерита

$$\Delta Z_T = 5{,}24 - 0{,}0138T; \qquad (21)$$

для бемита

$$\Delta Z_T = 4{,}76 - 0{,}0102T. \qquad (22)$$

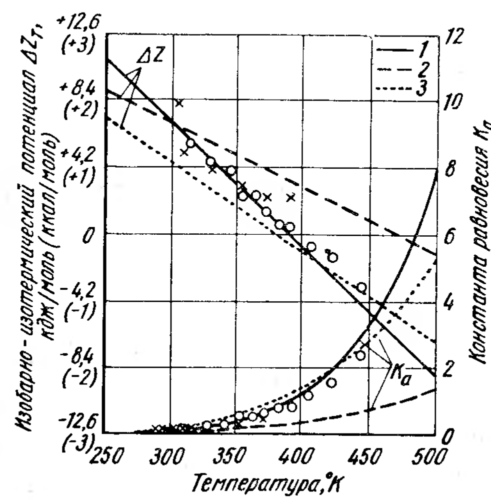


Рис. 7. Зависимости изобарно-изотермического потенциала и константы равновесия реакций растворения гидраргиллита (*1*), бемита (*2*) и байерита (*3*) от температуры:

× — данные С. И. Кузнецова; ○ — данные И. Руссела

На рис. 7 показаны температурные зависимости констант равновесия и изобарно-изотермических потенциалов рассматриваемых реакций растворения.

Меньшие единицы величины констрант равновесия в уравнениях (9) и (10) и соответственно положительные значения изобарно-изотермических потенциалов $\Delta Z_T'$ и $\Delta Z_T''$ вплоть до температур около 118° С для гидраргиллита и около 194° С для бемита свидетельствуют, что в этих условиях при равных начальных активностях ионов $Al(OH)_4^-$ и OH^- (а также $a_{H_2O} = 1$ для бемита) реакции (7) и (8) будут самопроизвольно протекать справа налево, т. е. в сторону осаждения гидроокислов алюминия. Для обеспечения нужного направления реакции исходное соотношение активностей ионов OH^- и $Al(OH)_4^-$ в оборотном выщелачивательном растворе должно превышать это соотношение в выражениях констант равновесия.

Так, например, для растворения гидраргиллита при 80° С необходимо, чтобы активность ионов OH^- превышала активность ионов $Al(OH)_4^-$ примерно в три раза, при 100° С — примерно в полтора раза; при 120° С достаточно равенства активностей. Для бемита соответственные отношения активностей должны быть значительно выше: при 80° С a_{OH^-} — должна быть в пять раз выше $a_{Al(OH)_4^-}$; при 100° С—в три с половиной раза; при 120° С—в два с половиной

раза; лишь при ~190° C растворение будет протекать при равенстве активностей ионов OH^- и $Al(OH)_4^-$.

Степень извлечения при надлежащих соотношениях активностей ионов OH^- и $Al(OH)_4^-$ будет определяться общей концентрацией и количеством раствора по отношению к твердой фазе. Прекращение процесса растворения может быть вызвано как наступлением равновесия, так и полным израсходованием твердой фазы. В первом случае часть гидроокислов может оказаться неизвлеченной в раствор, во втором случае — оставшаяся неиспользованной часть щелочи будет излишне превышать необходимый избыток ее, отвечающий равновесию в принятом температурном режиме. При практическом осуществлении процесса оставляют избыток щелочи против равновесного, поскольку скорости течения реакций растворения гидратов окиси алюминия очень малы в близких к насыщению алюминатных растворах и достижение точки равновесия сильно затянуло бы процесс выщелачивания.

Кинетика растворения гидратов окиси алюминия в щелочных растворах

Помимо термодинамических факторов, на ход процессов растворения гидратов окиси алюминия в растворах щелочей существенное влияние оказывает кинетика протекающих химических реакций. Эти реакции в зависимости от условий их осуществления, принципиально говоря, могут протекать как в кинетической, так и диффузионной области растворения. В первом случае наиболее медленной стадией, определяющей общую кинетику процесса, является собственно химическое взаимодействие на границе раздела твердой гидроокиси алюминия и жидкой фазы алюминатного щелочного раствора. Во втором случае, т. е. в диффузионной области, кинетика процесса в целом лимитируется малой скоростью диффузии растворителя (в данном случае гидроксил-ионов) из объема раствора к поверхности гидроокиси алюминия или же продукта реакции (образующихся алюминат-ионов) от поверхности гидроокиси в глубь раствора.

На скорости растворения в кинетической области сильно сказывается температура, в меньшей степени влияющая на скорость процесса в диффузионной области. В последнем случае значение повышения температуры оказывается весьма существенным не столько из-за увеличения скорости процесса, сколько из-за отмеченного выше смещения в желательном направлении равновесия протекающей реакции растворения, т. е. изменения в благоприятную сторону термодинамических факторов.

В диффузионной области решающее влияние на кинетику процесса оказывают гидродинамические условия осуществления процесса, в частности интенсивность перемешивания, обеспечивающая максимальную относительную скорость обтекания поверхности твердого тела потоками жидкости.

Теоретические основы кинетики диффузионных процессов растворения в условиях конвективной диффузии детально освещены в монографиях В. Г. Левича [28] и Д. А. Франк-Каменецкого [29]. За последние годы Г. А. Аксельрудом предложены уравнения для скорости растворения при различных гидродинамических режимах обтекания жидкостью твердого тела, включая извлечение растворимого вещества из пористых тел [30—32]. Однако применительно к автоклавному растворению дисперсных твердых веществ гидродинамические условия процесса еще далеко не изучены. Организация перемешивания пульпы в автоклавах механической мешалкой или вдуванием острого пара не дает достаточно определенных гидродинамических условий, что не позволяет аналитически рассчитать абсолютную скорость диффузии [29]. Иногда пользуются приближенным решением, вычисляя количество вещества, диффундирующего за единицу времени в предположении линейной зависимости между концентрацией и расстоянием от поверхности на протяжении толщины условного диффузионного слоя [33].

Остальные параметры процесса (концентрация и количество растворителя, величина поверхности растворяющегося твердого вещества, его гранулометрический состав и форма зерен, соотношение между твердой и жидкой фазой и т. д.) в большей или меньшей мере влияют на течение процесса как в кинетической, так и в диффузионной области [34, 35].

Скорости растворения природных гидратов окиси алюминия обычно располагаются в определенном порядке: с наибольшей скоростью растворяется гидраргиллит, с меньшей — бемит; наиболее медленно растворяется диаспор. Этот порядок сохраняется при действии не только щелочных, но и кислых растворителей, наблюдения за кинетикой взаимодействия которых с различными гидроокисями алюминия позволяют судить об относительных скоростях растворения последних при обработке щелочами. Наблюдая длительное время (до 30 дней) за процессом растворения гидраргиллита и бемита при 30° C в растворах соляной кислоты и едкого натра одной и той же концентрации (3,73-н.), Г. Гюттиг и А. Шауфель нашли, что растворение в соляной кислоте протекает несколько быстрее, чем в едком натре, причем гидраргиллит реагирует с соляной кислотой быстрее бемита [36].

Аналогичные результаты были получены И. Н. Масленицким и Н. Н. Кочкиным в институте «Механобр» [15] и подтверждены в работе И. С. Лилеева [37]. Гидраргиллит, бемит и диаспор растворялись при 100° C в 10%-ной HCl и в 70%-ной H_2SO_4. Результаты опытов, представленные на рис. 8, свидетельствуют, что в обоих растворителях гидраргиллит растворяется с наибольшей скоростью, диаспор очень медленно подвергается разложению, а бемит достаточно быстро растворяется в 70%-ной H_2SO_4 и медленно в 10%-ной HCl.

Сравнивая скорости растворения гидраргиллита в 4-н. растворе едкого натра при 30, 35 и 40° C, Е. Германн [38] на основе констатированных им высоких значений температурных градиентов

скорости реакции пришел к выводу, что при низких температурах рассматриваемый процесс протекает в кинетическом режиме. Для расчета скорости растворения автор пользовался предложенной им формулой, выведенной в предположении, что в пределах сравнительно невысоких извлечений в раствор гидроокиси алюминия поверхность твердой фазы и концентрация алюминат-ионов на границе раздела фаз остаются постоянными:

$$\frac{dc}{dt} = K(\gamma - c),$$

или в интегрированной форме

$$c = \gamma(1 - e^{-Kt}), \tag{23}$$

где γ — концентрация Al_2O_3 в межфазном слое;
c — концентрация Al_2O_3 в объеме раствора;
t — время от начала растворения;
K — постоянный коэффициент.

Вычисленные Германном по этой формуле величины c хорошо согласуются с опытом. Тем не менее вывод автора о течении реакции в кинетическом режиме нельзя считать доказанным безоговорочно, поскольку увеличение скорости реакции с температурой может быть обусловлено не только ростом коэффициента диффузии, но и повышением равновесной концентрации алюминат-ионов раствора.

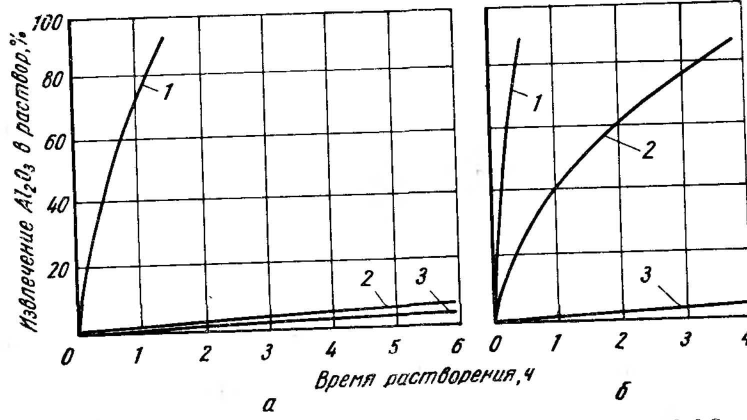


Рис. 8. Скорость растворения гидроокисей алюминия при 100° С:
а — 10% HCl; *б* — 70% H_2SO_4; *1* — гидраргиллит; *2* — бемит; *3* — диаспор

Сведения о скоростях растворения диаспора при 220° С и бемита при 150 и 200° С в щелочном алюминатном растворе приводятся в работе Н. К. Дружининой [39]. Более детально этот вопрос исследовал В. А. Деревянкин [1]. Выщелачивая раствором, содержавшим 136 *г/л* Al_2O_3 и 303—304 *г/л* Na_2O, пробы гидраргиллита, бемита и диаспора примерно одного и того же гранулометрического состава при температурах от 120 до 230° С, автор констатировал, что в условиях опытов гидраргиллит растворялся с наибольшей скоростью а диаспор — с наименьшей. Далее было установлено, что при повышенных температурах скорость растворения всех гидратов окиси алюминия мало изменяется с температурой в отличие от более низких температур нагрева, когда влияние температуры на скорость реакции проявляется значительно сильнее. Отмеченное явление, возможно, указывает на переход процесса растворения из кинетической (или промежуточной) области в диффузионную при повышении температуры. Однако отсутствие данных о влиянии перемешивания при разных температурах на скорость растворения исследованных проб гидроокисей не позволяет сделать окончательного заключения [4]. На возможность перехода процесса растворения диаспора в щелочных растворах в диффузионную область указывал ранее В. А. Бернштейн [40], основываясь на изменении порядка протекающей реакции.

[1] В. А. Деревянкин. Исследования процессов выщелачивания и декомпозиции при производстве глинозема по способу Байера. Диссертация. УФАН СССР, Свердловск, 1960.

Поскольку течение реакций растворения гидроокисей алюминия в диффузионной и в кинетической областях ограничивается приближением к состоянию равновесия, для описания кинетики процесса часто [1, 2] используется уравнение

$$\frac{dc}{dt} = KS(c_н - c), \tag{24}$$

где S — площадь поверхности растворяющегося твердого вещества;
c — концентрация извлекаемого вещества в растворе в момент времени t;
$c_н$ — концентрация «насыщения» или, иначе говоря, концентрация, отвечающая состоянию равновесия;
K — коэффициент, величина которого при диффузионном процессе прямо пропорциональна коэффициенту диффузии D и обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя δ.

Это уравнение не лишено известных недостатков: вполне справедливое для случаев простого растворения, оно учитывает не непосредственно, а лишь косвенно зависимость скорости растворения от концентрации растворителя при химическом растворении. Тем не менее во многих случаях это уравнение можно успешно применять при расчетах кинетики растворения, как это следует, например, и из упомянутой работы В. А. Деревянкина. Это же общее уравнение было положено А. Н. Ляпуновым [41] в основу изучения кинетики выщелачивания диаспоровых бокситов. Учитывая применение для выщелачивания боксита оборотного щелочно-алюминатного раствора с исходным содержанием глинозема a и считая величину поверхности диаспора постоянной (в результате компенсации уменьшения поверхности вследствие растворения увеличением ее за счет

диспергирования бокситовых частиц), после простых преобразований и интегрирования, автор получил выражение:

$$q = -\frac{V}{A}(c_{\text{н}} - a)\left(1 - 10^{-\frac{K_0 S t}{2,3}}\right), \qquad (25)$$

где q — извлечение (в долях единицы) глинозема из руды в раствор;
V — объем раствора на единицу массы боксита;
A — количество Al_2O_3 в единице массы боксита.

Величины $c_{\text{н}}$, a, V определяются заданными условиями процесса, но K_0 и A зависят от природы обрабатываемого боксита. Определив значения K и A опытным путем, можно, пользуясь приведенным уравнением, рассчитать извлечение глинозема при иных заданных условиях: ином модуле алюминатного раствора и ином отношении твердого к жидкому в пульпе.

Сопоставление вычисленных по формуле извлечений глинозема с экспериментальными данными показывает удовлетворительную сходимость результатов.

Подытоживая рассмотренные термодинамические и кинетические закономерности процесса растворения гидратов окиси алюминия, необходимо подчеркнуть, что успешное осуществление процесса растворения бокситов может быть достигнуто только при повышенных температурах.

Природа алюминатных растворов

В настоящее время нет единого взгляда на природу алюминатных растворов, получаемых в процессе автоклавного выщелачивания бокситов. Различными авторами предложено несколько теорий строения алюминатных растворов.

Коллоидная теория была выдвинута в 1913 г. Е. Мэхином [42, с. 30], который положил в основу ее результаты своих опытов по определениям теплот растворения гидроокиси алюминия в щелочи. По мнению автора, в случае образования истинных растворов реакция должна была бы протекать с большим положительным тепловым эффектом. Другим доводом в пользу коллоидной природы алюминатных щелочных растворов те же исследователи посчитали непостоянство количественных соотношений кислорода и гидроокиси алюминия, выделяющихся при электролизе алюминатного раствора, а также гидроокиси алюминия и аммиака, образующихся при разложении алюминатного раствора прибавлением нитрата аммония. Однако постановка этих немногих опытов была далеко не безупречна, равно как и интерпретация результатов, что тогда же справедливо было отмечено в критических статьях У. Блюма [42, с. 1499] и Д. Н. Гильдебранда [42, с. 847], пришедших к заключению, что алюминатные растворы представляют собой не коллоидные, а истинные растворы.

Ныне коллоидная теория строения алюминатных растворов оставлена. Однако некоторые особенности этих растворов, наиболее от-

четливо проявляющиеся у растворов, пересыщенных гидраргиллитом, дают известные основания предполагать возможность существования в них части гидраргиллита в коллоидном состоянии. Сторонники этой так называемой «смешанной» гипотезы на основе работ Р. Фрикке [43], Ф. Ф. Вольфа [44], В. Д. Дьячкова и О. С. Кожуховой [45], И. И. Искольдского [46] и некоторых других исследователей объясняли наблюдаемую часто сложную зависимость стойкости алюминатных растворов от концентрации, большую стойкость многих из них и возможность высоких пересыщений гидроокисью алюминия — существованием золя этой гидроокиси в пересыщенных алюминатных растворах. Дальнейшее развитие «смешанная» гипотеза получила в работах В. Д. Пономарева [47, 48, 49], исходившего из представлений о механизме процесса растворения кристаллических веществ. Ультрамикроскопические наблюдения Р. Берена и Ф. Траубе [50, 51] над растворением кристаллов показали, что переход вещества из твердой кристаллической фазы в раствор сопровождается отщеплением субмикронов. Растворение субмикронов также не носит непосредственно молекулярно-дисперсного характера, а в свою очередь сопровождается образованием амикронов. Такой характер процесса представляется вполне закономерным, если исходить из представлений о наличии поверхностных трещин и мозаичного строения кристаллического вещества, высказанных первоначально А. А. Гриффитом [52] и развитых К. Смекалем [53—55], а затем Я. Цвикки [56], Р. Дешем [57] и А. И. Иоффе [58—60]. «Расклинивающее» действие растворенных веществ, проникающих по трещинам на некоторую глубину поверхностных слоев кристаллического вещества, было отмечено П. А. Ребиндером [61, 62].

В. Д. Пономарев полагает, что в случае большого избытка жидкой фазы твердые частицы постепенно диспергируются, переходя от грубо дисперсного к коллоидно-дисперсному и далее к молекулярно-дисперсному состоянию. С увеличением отношения твердого к жидкому в растворе возрастает относительное содержание коллоидных частиц и уменьшается содержание молекулярно-дисперсных. Отсюда следует, что алюминатные растворы занимают промежуточное положение между истинными и коллоидными, представляя собой смесь молекулярной и коллоидной дисперсий, находящихся в метастабильном равновесии. Это удачно объясняет некоторые особенности алюминатных растворов, например необходимость больших затравок для их разложения, способность разложения под действием переменного тока.

Вполне соглашаясь с развиваемыми В. Д. Пономаревым представлениями о механизме растворения гидроокисей алюминия в щелочах и их кристаллизации, нельзя, однако, распространять их на растворы, достигшие состояния равновесия, и тем более на растворы, не содержащие твердой фазы и далекие от этого состояния. Большинство авторов оспаривает предположение о наличии золя в алюминатных растворах, в том числе и в пересыщенных гидраргиллитом, поскольку оно противоречит многим наблюдаемым явлениям [4].

Так, С. Л. Яндаль и Н. Р. Дхар [63] показали, что прибавление электролитов или нагревание не вызывает коагуляции алюминатных растворов. Далее С. И. Кузнецовым было доказано, что электропроводность, величина pH, вязкость и плотность пересыщенных алюминатных растворов не изменяются с течением времени и остаются постоянными до начала видимого разложения, т. е. до появления кристаллов гидроокиси [64]. Начиная с момента выделения осадка все эти свойства резко изменяются в соответствии с количеством выпавшей в осадок гидроокиси. Что касается отмеченного В. Д. Пономаревым разложения алюминатных растворов под действием переменного тока, то, как справедливо указал С. И. Кузнецов [4], это явление, возможно, объясняется коагуляцией не алюмината, а примесей, образующих центры кристаллизации гидроокиси алюминия из насыщенного раствора.

Далее, согласно с теорией В. Д. Пономарева, для разложения алюминатных растворов необходимо применение больших количеств затравки, так как малые количества ее были бы недостаточны для сдвига метастабильного равновесия между коллоидной и молекулярной дисперсиями в сторону коагуляции. Но опыт показывает, что применение затравок в количествах, даже в десять-двадцать раз меньших, чем обычно применяемые, за трое-четверо суток вызывает почти такое же разложение алюминатных растворов, как при больших количествах затравки. Малые количества затравки на практике обычно не применяют, чтобы не затягивать процесс.

Таким образом, алюминатные растворы, несмотря на некоторые особенности их поведения, следует считать истинными растворами, не содержащими устойчивых коллоидных частиц. Ионной теории алюминатных растворов придерживается большинство авторов.

Что касается строения ионов в алюминатных растворах, то этот вопрос нельзя признать окончательно разрешенным. Прежде господствовавшие взгляды на алюминаты как на соли слабых алюминиевых кислот (метаалюминиевой $HAlO_2$ или ортоалюминиевой H_3AlO_3), т. е. рассматривавшие алюминат-ионы в форме AlO_2^- или же $H_2AlO_3^-$, $HAlO_3^{2-}$ или AlO_3^{3-}, не получили удовлетворительного опытного подтверждения. На противоречие их наблюдаемым фактам указывается в работах И. Гейровского [65, 66], Г. Реми [67], Е. Германна [38, 68], В. А. Пазухина [69] и др. В настоящее время алюминатные ионы рассматриваются как комплексные анионы: $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_5^{2-}$ и $Al(OH)_6^{3-}$. На такой состав алюминатных ионов указывают А. Вернер [70], И. Гейровский [65, 66], Г. Реми [67], Б. В. Некрасов [71], Н. Л. Глинка [72], К. Ф. Яр, Х. Плечке [73], В. А. Пазухин [69], Е. К. Липпинкотт [74] и др. Наличие ионов подобного строения подтверждается рентгенографическими исследованиями гидроалюминатов кальция и стронция [75].

Однако остается еще не вполне выясненным соотношение между относительными содержаниями в растворе комплексных ионов разного состава и их стойкости. По мнению В. А. Пазухина [69], основанному на современном представлении о кристаллическом строении гидратов окиси алюминия, устойчивыми комплексными алюминатными ионами являются анионы состава $Al(OH)_6^{3-}$, которые при недостаточной активности в растворе гидроксил-ионов могут переходить в ионы $Al(OH)_5^{2-}$ и далее в $Al(OH)_4^-$. Сходные взгляды высказывались ранее В. Я. Курбатовым и Е. П. Функом [76], а впоследствии М. Г. Манвеляном, Т. В. Крмояном и А. Р. Шагиняном [77, 48, с. 39]. В некоторых алюминатных растворах К. Е. Яр и Х. Плечке констатировали наличие полимерных алюминатных ионов [73]. Однако результаты работ по определению электропроводности [76, 78—81], температур замерзания [65, 66, 73, 82] и кипения [2, 83, 84] алюминатных растворов приводят к выводу, что в щелочных растворах присутствуют в основном только однозарядные алюминатные анионы $Al(OH)_4^-$ [4]. К этому же заключению приводят результаты изучения рамансиектров разбавленных алюминатных растворов, показавшие, что алюминатные ионы имеют тетраэдрическую конфигурацию, типичную для координационного числа 4 [74, 84].

Ионы $Al(OH)_4^-$ образуются присоединением четырех гидроксил-ионов к катионам Al^{3+} при переходе их в раствор из алюминиевых соединений. Три гидроксил-иона связываются с катионом Al^{3+} обычной валентной связью, четвертый ион OH^- — донорно-акцепторной связью. Донором связующей электронной пары является ион OH^-, а акцептором — ион Al^{3+} [84, 48].

Ионы $Al(OH)_4^-$ способны к полимеризации, но механизм полимеризации и строение полимерных ионов не изучены.

ТЕХНОЛОГИЯ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГЛИНОЗЕМА

Схема процесса Байера

Технологическая схема производства глинозема по способу Байера представлена на рис. 9.

Малокремнистые бокситы, служащие исходным сырьем для процесса Байера, дробят и направляют на мокрое измельчение в мельницу, куда добавляют оборотный раствор с определенным соотношением Na_2O/Al_2O_3 (каустический модуль). Мельницы обычно работают в замкнутом цикле с реечными или спиральными классификаторами. Иногда, особенно в последнее время, для классификации применяют гидроциклоны. В некоторых случаях, как например при переработке бемито-диаспоровых бокситов Северо-Уральских месторождений, крупность материала после мельниц контролируется грохочением на сите 0,061 *мм*, через которое проходит 70—75% материала, и на сите 0,15 *мм*, остаток на котором 2—3%.

Пульпа из мельниц направляется в сборники, где нагревается паром и выдерживается при перемешивании в течение нескольких

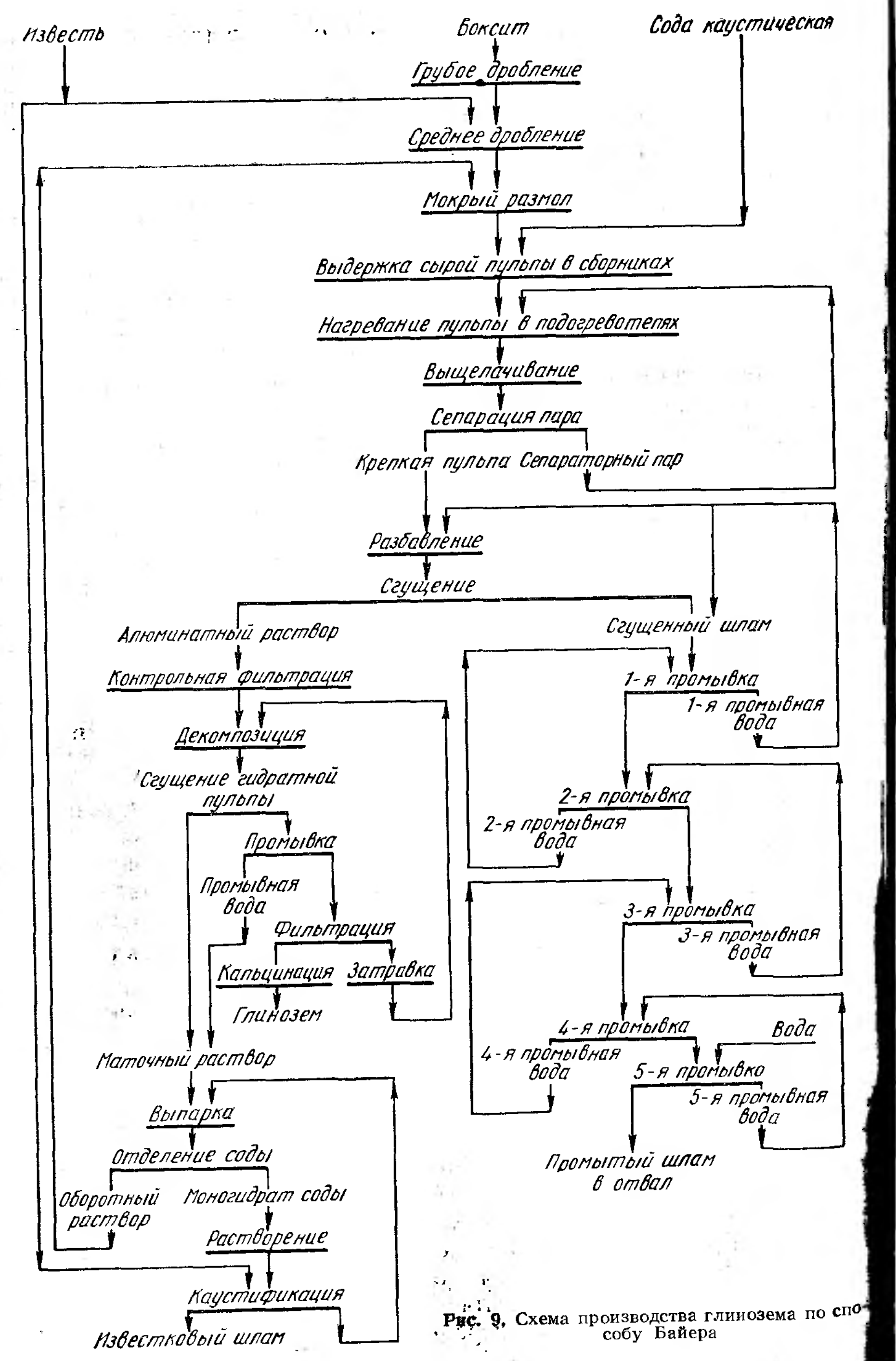


Рис. 9. Схема производства глинозема по способу Байера

часов. В результате часть кремнезема переводится в нерастворимый алюмосиликат, что предотвращает образование алюмосиликатной накипи на трубках нагревателей, в которые поступает пульпа на следующем этапе обработки. В трубчатых подогревателях пульпа нагревается до температуры 140—150° С. Подогрев осуществляется сепараторным паром с температурой около 160° С. При более высокой температуре нагрева на стенках трубок подогревателя образуются алюмотитанокальциевые соединения, ухудшающие теплообмен. Подогретая пульпа поступает в автоклавы, где проходит окончательное выщелачивание бокситов. При непрерывном процессе выщелачивания пульпа поступает в батарею последовательно соединенных друг с другом автоклавов. Из автоклавов пульпа перетекает в пароотделитель, пар из которого используется для нагрева пульпы в подогревателях.

Из пароотделителей пульпа поступает в мешалки для разбавления. Красный шлам (гидроокиси железа, алюмосиликаты и другие примеси) отделяется от раствора в уплотнителях и после ряда промывок удаляется в отвал, а промывные воды идут на разбавление пульпы после самоиспарения. Слив из уплотнителей поступает на фильтры для полного отделения красного шлама, охлаждается до ~70° С в теплообменниках и направляется на так называемое выкручивание в декомпозерах (разложение алюмината натрия с кристаллизацией твердой гидроокиси алюминия). Одновременно в декомпозеры подается в качестве затравки оборотная гидроокись алюминия; в результате из пересыщенного раствора выпадает трехводная гидроокись алюминия. Продолжительность выкручивания составляет 70—100 *ч*. После этого пульпу сгущают, маточный раствор после выпарки и каустификации поступает в голову процесса, а гидроокись алюминия делят на две части, из которых одну подают на кальцинацию, а вторую используют в качестве затравки.

Гидроокись алюминия обезвоживается прокаливанием при температуре около 1200° С в трубчатых печах и поступает на производство алюминия.

Влияние различных факторов на извлечение глинозема

Различные бокситы при выщелачивании в автоклавах дают разную степень извлечения глинозема в раствор. Степень извлечения глинозема по отношению к теоретически возможному в практике глиноземного производства называют особым термином — вскрываемость бокситов. На вскрываемость бокситов влияют различные факторы и в первую очередь их вещественный состав и структура. Методика определения извлекаемого (свободного) глинозема в бокситовых породах впервые была разработана в институте «Механобр» (Ленинград) в 20-х годах [85].

Влияние вещественного состава. Как во всякой гетерогенной химической реакции, переход окиси алюминия в раствор происходит с поверхности глиноземсодержащих минералов и скорость растворения

3*

зависит от величины удельной поверхности этих минералов. Поэтому мелкокристаллические материалы будут растворяться быстрее крупнокристаллических. Для успешного протекания реакции растворения необходимо обеспечить свободный доступ растворителя к поверхности минерала, подлежащего растворению. Наличие в боксите, помимо глиноземсодержащих, иных минералогических составляющих, обволакивающих частицы гидроокиси алюминия непроницаемой для растворителя пленкой, создает барьер для растворителя. И наоборот, наличие в боксите трещин, слоистой структуры облегчает доступ растворителя в толщину обрабатываемого материала. Бокситы плотного строения менее проницаемы для растворителя и поэтому выщелачиваются медленнее.

Наиболее легко переходит в раствор гидраргиллит, далее бемит, диаспор и корунд [86]. Крупнокристаллический гидраргиллит встречается в наиболее выветренных разновидностях боксита — в каменистых, рыхлых и сыпучих. В скрыто кристаллическом состоянии гидраргиллит встречается во всех разновидностях гидраргиллитовых бокситов. Наиболее распространены в бокситах соединения гидроокиси алюминия в форме природных коллоидов, называемых гидраргиллитовым алюмогелем. Сравнительно быстрая растворимость даже крупнокристаллического гидраргиллита в щелочах объясняется особенностями его кристаллической структуры — наличием октаэдрических пустот в решетке [87]. Гидраргиллиту часто сопутствует в боксите гелеобразная форма титана. Поскольку в щелочных растворах двуокись титана не набухает при повышенных температурах, она не препятствует проникновению щелочи к кристаллам гидраргиллита.

Грубодисперсный кристаллический бемит в бокситах обнаруживается редко, обычно присутствует бемитовый гель — в виде бесцветных кристаллов высокой степени дисперсности. В некоторых случаях бемитовый гель является продуктом дегидратации гидраргиллита (например, в бокситах Соколовского и Тургайского месторождений). Такой гель не растворяется в алюминатно-щелочных растворах в условиях выщелачивания легко вскрываемых гидраргиллитовых бокситов (при температуре 110° С). Поэтому в производственных условиях может наблюдаться недоизвлечение глинозема.

Диаспор в бокситах обычно представлен в форме двух генераций: мелкокристаллический диаспор с размерами зерен от 0,004 до 0,010 *мм* и крупночешуйчатый, размер пластинок иногда достигает 1,5 *мм*. Такой диаспор часто заполняет пустоты и трещины. В чистом виде диаспор в природе встречается редко. Обычно он загрязнен окислами железа, кремнеземом и двуокисью титана, покрывающей поверхность зерна диаспора тонкими пленками. Эти пленки двуокиси титана препятствуют проникновению щелочи к зернам диаспора, поэтому природный диаспор плохо выщелачивается в стандартных условиях, принятых для бокситов.

Извлечение глинозема и удельный расход щелочи в процессе Байера зависят не только от качественной химико-минералогической

характеристики, но и от весового соотношения содержаний в боксите окиси алюминия и кремнезема, которое называют кремневым модулем (μ_{Si}). Этот показатель считается весьма важным при оценке качества боксита. Чем выше кремневый модуль, тем выше качество боксита и извлечение из него глинозема в раствор. Обычно трудновскрываемые бокситы выщелачивают длительное время крепкими оборотными растворами при высокой температуре. В этих условиях все формы кремнезема растворяются, а затем переходят в труднорастворимый алюмосиликат типа пермутита $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, что вызывает существенные потери глинозема.

Влияние кремневого модуля на извлечение глинозема показано на рис. 10.

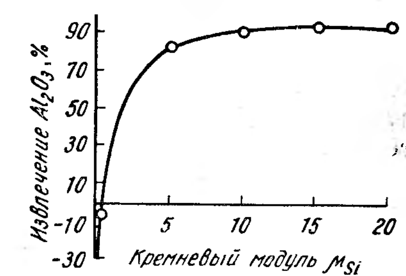


Рис. 10. Влияние кремневого модуля на извлечение глинозема

При обычных условиях автоклавного выщелачивания бокситовой породы, в которой весовое отношение $Al_2O_3/SiO_2 = 0,85$ (молярное отношение 1 : 2), никакого растворения не должно быть и весь процесс сведется к образованию нерастворимого щелочного алюмосиликата. Если весовое отношение $Al_2O_3/SiO_2 < 0,85$, то окиси алюминия будет недостаточно для превращения всего кремнезема в пермутит. В этом случае в алюмосиликат уже будет связываться глинозем из оборотного раствора, т. е. будет иметь место потеря глинозема (отрицательное значение извлечения глинозема). Поэтому породы с малым значением μ_{Si} невыгодно перерабатывать обычным автоклавным способом, при $\mu_{Si} \leqslant 6$ выгоднее применять способ спекания. И только в отдельных случаях при малом μ_{Si} гидраргиллитовые бокситы, содержащие кремнезем в виде зерен кварца, оказывается выгодным подвергать выщелачиванию в автоклавах.

Тонкость помола боксита. Тонкость помола оказывает различное влияние на процесс выщелачивания в зависимости от структуры, химического и минералогического состава бокситов. Повышение степени измельчения боксита увеличивает активную поверхность глиноземсодержащих материалов и тем самым повышает скорость их перехода в раствор. Уменьшение размеров частиц боксита сокращает длины пор и капилляров и облегчает доступ едкой щелочи в глубину боксита. Проникновение раствора в поры возможно лишь по мере вытеснения оттуда воздуха, что зависит от смачиваемости поверхности боксита раствором. Некоторые экспериментальные исследования указывают на улучшение смачиваемости при добавке органических веществ [1], содержащих спиртовые группы, хотя эффективность их действия невелика.

---

[1] См. ссылку на с. 28.

Для бокситов, в которых основные минералы частично или полностью изолированы примесями, нужно тонкое измельчение. Рыхлые бокситы, в которых много пор и трещин, не требуют такого измельчения. Например, при выщелачивании соколовских бокситов [88] получают одинаковое извлечение для частиц крупностью 5 и 20 *мм*.

Влияние измельчения диаспор-бемитовых бокситов Северо-Уральского месторождения на извлечение глинозема в раствор приведено в табл. 4.

Измельчение нормально вскрывающихся бокситов существенно влияет на скорость процесса выщелачивания. Результаты выщелачивания тонкоизмельченных бокситов показывают, что по мере измельчения бокситов извлечение глинозема повышается. Влияние измельчения на извлечение глинозема из трудно вскрываемого боксита приведено в табл. 5.

Таблица 4

Влияние измельчения на извлечение Al_2O_3 в раствор при выщелачивании северо-уральских бокситов в течение 3 *ч* при 205° С

Ситовый состав боксита, %			Извлечение Al_2O_3, %
+0,105 *мм*	−0,105 + +0,053 *мм*	−0,053 *мм*	
—	—	100	90,7
—	100	—	82,8
100	—	—	75,5
25	5	70	75,3
20	10	70	76,9
15	15	70	78,7
10	20	70	86,4
5	25	70	86,6

Таблица 5

Влияние измельчения на выщелачивание бокситов с добавкой 3% извести при 205° С в течение 3 *ч*

Извлечение Al_2O_3, %, при измельчении, *мм*					Расчетное извлечение %
−0,15	−0,105	−0,075	−0,063	−0,044	
50,0	56,7	62,3	69,5	73,8	95,6
65,2	68,5	71,3	76,4	79,8	91,1
64,8	67,3	70,2	73,8	76,4	90,2
69,0	72,1	75,4	78,6	80,2	89,4
54,6	57,4	61,9	64,1	68,3	89,5

Недостаточно высокая степень извлечения окиси алюминия при выщелачивании трудно вскрывающихся бокситов даже при весьма тонком измельчении свидетельствует о значительных диффузионных препятствиях, которые существенно не уменьшаются с сокращением размеров зерен минералов. Примером такого случая могут служить результаты выщелачивания одной из разновидностей диаспора, когда даже при измельчении до —10 *мкм* извлечение глинозема в раствор достигает всего 65%.

В случае, если глиноземсодержащие минералы бокситов покрыты тонкими пленками примесей, не реагирующих с оборотным раствором, тонкий помол особенно важен для разрыва этих нерастворимых пленок.

При рассмотрении влияния тонины помола следует учитывать, что при более тонком измельчении резко снижается производительность мельниц, замедляется оседание красного шлама, снижается производительность сгустителей и промывателей.

Перемешивание пульпы в автоклаве. Растворение глинозема состоит из следующих стадий [3]:

1) смачивание поверхности минерала раствором едкой щелочи;

2) собственно процесс взаимодействия между едкой щелочью и минералом;

3) насыщение поверхностного слоя раствора глиноземом и обеднение его активной едкой щелочью;

4) диффузия растворенного глинозема из пограничного слоя и приток к этому слою едкой щелочи.

Когда скорость гетерогенной реакции определяется скоростью диффузии, на кинетику этого процесса существенно влияет перемешивание, которое уменьшает толщину диффузионного слоя вокруг частиц боксита, что способствует уравниванию в диффузионном слое концентраций окиси алюминия и щелочи, отчего и ускоряется диффузия. При интенсивном перемешивании уже не диффузия, а иная стадия процесса становится самой медленной и будет определять скорость выщелачивания боксита [3].

Зависимость скорости выщелачивания боксита от числа оборотов мешалки по некоторым исследовательским работам может быть представлена следующим эмпирическим уравнением [89]:

$$\frac{dc}{dt} = kn^{\chi}, \qquad (26)$$

где k — постоянная;

n — число оборотов мешалки;

$\chi = 0{,}8 — 0{,}9$.

При непрерывном автоклавном выщелачивании бокситов и автоклавном обескремнивании растворов в производственных условиях не применяют механического перемешивания пульпы, тем более, что до сих пор нет убедительных экспериментальных исследований, подтверждающих положительный эффект перемешивания. Более того, в литературе имеются противоречивые мнения по этому вопросу. Так, В. А. Бернштейн [40] считает, что скорость выщелачивания диаспоровых бокситов лимитируется скоростью химической реакции взаимодействия диаспора с раствором едкого натра, поэтому основным интенсифицирующим фактором является температура. Другие исследователи [90] утверждают, что повышение температуры интенсифицирует процесс лишь в результате повышения скорости молекулярной диффузии. Результаты некоторых лабораторных исследований [90], приведенные на рис. 11, показывают, что повышение интенсивности перемешивания лишь до известного предела ускоряет процесс выщелачивания. Однако эти же исследования показали (рис. 12), что хотя повышение интенсивности перемешивания в некотором диапазоне и ускоряет выщелачивание, но температурный фактор имеет превалирующее значение. Следует отметить недостаточность экспериментальных материалов по влиянию перемешивания на результаты

выщелачивания бокситов. В некоторых опытах влияние специфики вещественного состава бокситов могло вуалировать влияние перемешивания и делать несравнимыми результаты, полученные разными исследователями. Этим можно объяснить и противоречивость полученных результатов.

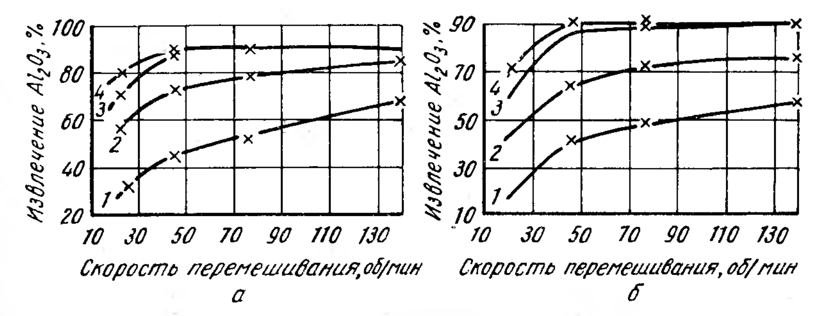


Рис. 11. Влияние скорости перемешивания пульпы на извлечение окиси алюминия из боксита для расчетного каустического модуля раствора 1,8 (*а*) и 1,6 (*б*):

1 — продолжительность процесса 0,5 *ч*; *2* — 1 *ч*; *3* — 2 *ч*; *4* — 3 *ч*

Концентрация щелочи, каустический модуль оборотного раствора и температура выщелачивания. Промышленные алюминатные растворы характеризуются абсолютной концентрацией глинозема и щелочи (*г/л*). Различают три формы щелочи в составе алюминатных рас-

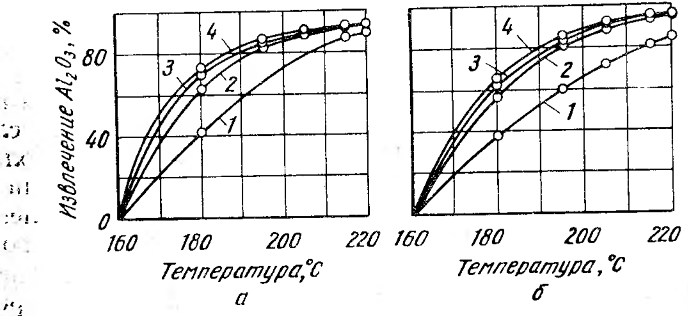


Рис. 12. Влияние температуры выщелачивания на извлечение окиси алюминия из боксита при разных скоростях перемешивания пульпы для расчетного каустического модуля раствора 1,8 (*а*) и 1,6 (*б*):

1 — скорость перемешивания 22 *об/мин*; *2* — 45 *об/мин*; *3* — 76 *об/мин*; *4* — 140 *об/мин*

творов: алюминатную (Na_2O_{Al}), свободную ($Na_2O_{своб}$) и карбонатную ($Na_2O_{карб}$). Кроме того, существует понятие о каустической щелочи ($Na_2O_к$), определяемой как сумма свободной и алюминатной щелочи. Общая щелочность равна сумме каустической и карбонатной щелочи:

$$Na_2O_{общ} = Na_2O_к + Na_2O_{карб}.$$

Важнейшей характеристикой алюминатного раствора является каустическое отношение или каустический модуль — отношение молярных концентраций щелочи и окиси алюминия, присутствующих в растворе:

$$\frac{Na_2O_к}{Al_2O_3} = \alpha_к. \qquad (27)$$

Молярное отношение $Na_2O_{общ}/Al_2O_3$ носит название общещелочного отношения. Каустическое отношение промышленных алюминатных растворов в зависимости от способа производства глинозема колеблется в широких пределах — от 1,25 до 4,0. Значение каустического модуля очень важно при рассмотрении стойкости алюминатных растворов. Растворы алюмината натрия, каустическое отношение которых меньше единицы, не могут существовать. Для получения практически стойких алюминатных растворов необходим некоторый избыток каустической щелочи $Na_2O_к$. Растворы с каустическим отношением $\alpha_к = 1{,}4—1{,}8$ достаточно стойки в промышленных условиях, растворы с $\alpha_к = 3$ и выше стойки в течение длительного времени и мало чувствительны к температурным колебаниям.

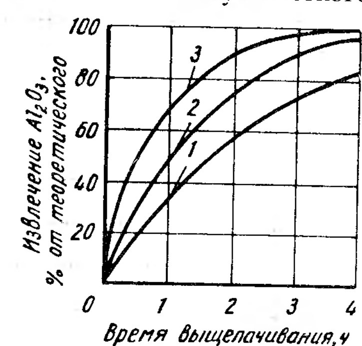


Рис. 13. Влияние каустического модуля (расчетного) на скорость выщелачивания боксита: *1* — $\alpha_к = 1{,}4$; *2* — $\alpha_к = 1{,}6$; *3* — $\alpha_к = 1{,}8$

При рассмотрении технико-экономических показателей процесса Байера было установлено, что на повышение эффективности оборота щелочи оказывает влияние снижение каустического модуля алюминатного раствора. Поэтому в процессе Байера на переделе выщелачивания алюминатные растворы необходимо получать с возможно более низким каустическим модулем, т. е. растворы «насыщенные глиноземом». Но снижение каустического модуля алюминатного раствора приближает состав раствора к равновесному, что приводит к понижению скорости, а следовательно, к повышению продолжительности выщелачивания (рис. 13) [3]. Снижением каустического модуля уменьшается не только скорость растворения, но и гидролитическая устойчивость растворов, что может привести к потерям глинозема в процессе разбавления пульпы. Во избежание этого придерживаются не предельного каустического модуля, а несколько более высокого. Величина этого оптимального модуля зависит от аппаратурного оформления и режима проведения операций. Изменение каустического модуля и извлечения глинозема в процессе выщелачивания представлено на рис. 14. Видно, что в начальный период выщелачивания извлечение глинозема *1* круто поднимается вверх, а каустический модуль *2* быстро снижается. С течением времени кривые делаются более пологими и к концу операции переходят в горизонтальные линии. Таким образом, скорость перехода глинозема в раствор наибольшая в начальный период времени.

Повышение концентрации едкой щелочи в оборотном растворе при сохранении неизменным его каустического модуля способствует увеличению скорости выщелачивания. Увеличение концентрации щелочи уменьшает расход пара на варку боксита, затраты труда, уменьшается объем аппаратуры для выщелачивания. Но повышение концентрации щелочи приводит к дополнительным затратам на выпарку при получении оборотного раствора. Кроме того, применение концентрированных растворов увеличивает вязкость пульпы при мокром размоле. Чрезмерная щелочность оборотного раствора усиливает коррозию стальных автоклавов. Поэтому в каждом отдельном случае оптимальная щелочность оборотных растворов при выщелачивании бокситов устанавливается опытным путем. Так, при выще-

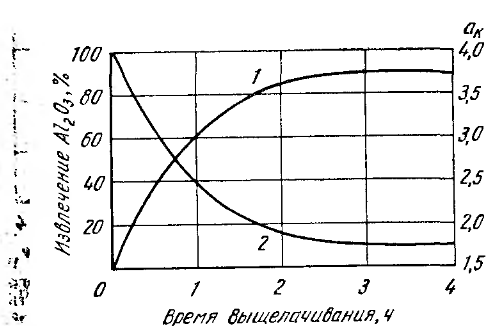


Рис. 14. Изменение каустического модуля и извлечения глинозема в процессе выщелачивания

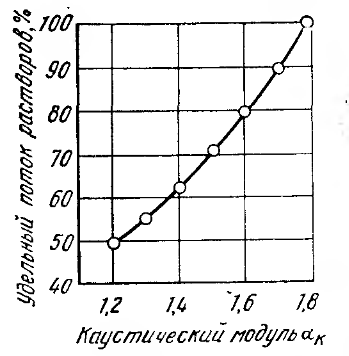


Рис. 15. Изменение удельного потока растворов в зависимости от $\alpha_к$ в алюминатных растворах после выщелачивания

лачивании наиболее распространенных диаспорбемитовых бокситов щелочность оборотного раствора бывает чаще всего 300 *г/л* при $\alpha_к$ = 3,4 — 3,8.

В. А. Бернштейн [89] показал, что при бо́льшем избытке щелочи быстро возрастает объем алюминатных растворов (рис. 15), а это в свою очередь приводит к низкой степени разложения и, конечно, к затягиванию процесса. Кроме того, при ориентации на работу с ультракрепкими алюминатными растворами необходимо разработать аппаратурное оформление процесса отделения красного шлама (при минимально возможном разбавлении автоклавных пульп или вообще без всякого разбавления). Большинство исследователей приходит к выводу, что для уменьшения каустического отношения алюминатного раствора более целесообразно менять условия в сторону ускорения выщелачивания за счет повышения температуры выщелачивания боксита.

Влияние температуры на выщелачивание глинозема. Увеличение скорости выщелачивания глинозема в результате повышения температуры при различной щелочности оборотного раствора графически показано на рис. 16. Положительный эффект повышения температуры подтвержден в ряде работ. Так, К. Е. Манойлов и А. А. Бен-

глянц [91] при рассмотрении результатов выщелачивания надежинских и сулейских бокситов констатируют, что получение ультракрепких растворов (выше 400 *г/л* Al_2O_3) с низким каустическим отношением (до 1,3) может быть осуществлено при практически полном разложении боксита при температурах свыше 200° С (табл. 6).

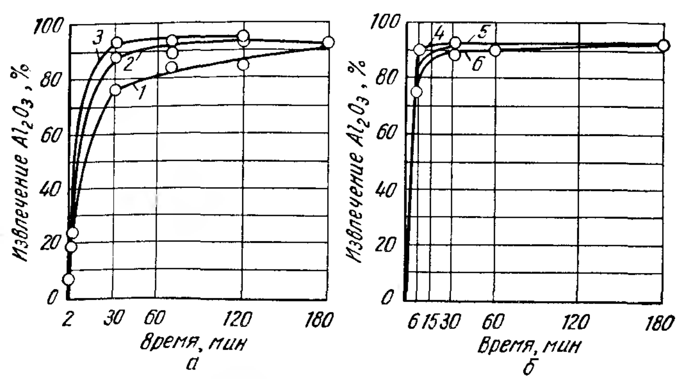


Рис. 16. Зависимость скорости выщелачивания диаспорового боксита от избытка щелочи против равновесного количества в оборотном растворе при температуре 215° С (*а*) и 240° С (*б*):

1 — $\alpha_к$=1,43 (равновесный); *2* — $\alpha_к$ = 1,61; *3* — $\alpha_к$ = 1,81; *4* — $\alpha_к$ = = 1,6; *5* — $\alpha_к$ = 1,4; *6* — $\alpha_к$ = 1,3 (равновесный)

Исследования Ф. Ф. Вольфа и А. М. Розенберга [92, 93] по изучению кинетики выщелачивания бокситов месторождения «Красная шапочка» при низком модуле алюминатного раствора также показали эффективность выщелачивания бокситов при повышенных температурах. Было установлено, что при температуре 195° С и низких

Таблица 6

Влияние дозировки щелочи на извлечение глинозема

Температура выщелачивания, °С	Расчетный $\alpha_к$	Извлечение Al_2O_3, %	Температура выщелачивания, °С	Расчетный $\alpha_к$	Извлечение Al_2O_3, %
200	1,25	41,4	215	1,75	88,7
200	1,50	52,1	225	1,25	83,6
200	1,75	66,4	225	1,50	92,1
215	1,25	62,3	225	1,75	92,7
215	1,50	77,1	245	1,25	90,2

расчетных модулях алюминатного раствора (α = 1,4) извлечение глинозема даже за 4 *ч* выщелачивания достигает только 65,3%. Повышение каустического модуля до 1,8 за то же время позволяет извлечь максимум 84,3% глинозема.

Скорость процесса выщелачивания значительно возрастает при повышении температуры пульпы, в особенности в первые 1—2 *ч* (рис. 17).

Таким образом, повышение температуры выщелачивания дает возможность снизить модули алюминатных растворов, так как скорость выщелачивания не только не уменьшается по сравнению со скоростью выщелачивания при $\alpha_к = 1{,}8$ и температуре 195° С, а, наоборот, повышается. Кроме того, повышение температуры выщелачивания дает возможность использовать оборотные растворы с пониженным модулем без ухудшения скорости выщелачивания. Низкие модули алюминатных растворов в свою очередь открывают широкие возможности для интенсификации процесса декомпозиции. В то же время вязкость алюминатных растворов с увеличением температуры уменьшается. Особенно резко падение вязкости с ростом температуры наблюдается для крепких растворов, содержащих свыше 180 *г/дм³* $Na_2O_{общ}$. Относительно быстрый рост вязкости с понижением температуры в концентрированных растворах указывает на изменение структуры этих растворов [2].

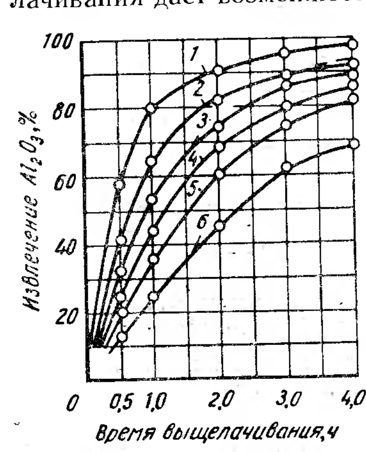


Рис. 17. Кинетика выщелачивания боксита при различной температуре:
1 — 220° С; 2 — 215° С; 3 — 210° С; 4 — 205° С; 5 — 200° С; 6 — 195° С

Из трех видов бокситов — гидраргиллитовых, бемитовых и диаспоровых — при получении глинозема по способу Байера наиболее высоких температур выщелачивания требуют диаспоровые.

Если при выщелачивании бемитовых бокситов требуется температура 180—200° С, что отвечает давлению 1—1,2 *Мн/м²* (10—12 *ат*), то температура выщелачивания для упорных диаспоровых бокситов должна быть не менее 270° С, что при применении оборотных алюминатно-щелочных растворов, содержащих примерно 300 *г/л* Na_2O, соответствует давлению порядка 8 *Мн/м²* (80 *ат*). Создание автоклавных установок, работающих при таком давлении, в настоящее время встречает большие трудности.

Многообразие факторов и условий, от которых зависит скорость и полнота извлечения окиси алюминия из бокситов, определяет сложность процесса выщелачивания и трудности, преодоление которых требует всестороннего исследования исходных бокситов.

Как уже указывалось выше, на эффективность выщелачивания влияет минералогическая форма не только гидроокиси алюминия, но и других составляющих — соединений кремнезема, железа и титана. Это вызывает в свою очередь необходимость изменения условий выщелачивания, в частности температуры. Так, в венгерских бокситах [94] железо присутствует в форме гетита $HFeO_2$ и гидрогетита $HFeO_2^{aq}$. При выщелачивании бокситов (в условиях принятых температур) происходит только частичная дегидратация гидратных форм железа. Оставшаяся недегидратированная часть, по-видимому, образует с гидратом окиси алюминия твердые растворы, которые не взаимодействуют со щелочью, что снижает степень извлечения глинозема из венгерских бокситов.

Извлечение глинозема при выщелачивании венгерских бокситов, по мнению некоторых исследователей [94], можно повысить, применяя высокую температуру, так как выше 300° С гидратные формы окиси железа полностью дегидратируются, переходя в устойчивую необратимую форму α-Fe_2O_3. Опыты по выщелачиванию трех проб венгерских бокситов проводили при температуре от 315 до 425° С (табл. 7).

Таблица 7

Влияние температуры на извлечение глинозема при выщелачивании

Температура °С	Извлечение глинозема, %		
315	94,0	93,9	90,7
355	94,1	96,5	95,5
380	95,7	98,3	96,6
425	98,9	100	100

В результате исследований было установлено, что применение для выщелачивания щелочного раствора концентрацией 150—180 *г/л* $Na_2O_к$ и нагревание пульпы в течение 2 *мин* с последующим ее перемешиванием в течение 5 *мин* при 425° С обеспечивает почти полное извлечение глинозема (98,0—100,0%) из всех видов бокситов. Установлен ничтожно малый переход кремнезема в раствор в случае выщелачивания при высокой температуре, что, по-видимому, связано с кратковременностью контакта кремнезема и щелочного раствора в этих условиях [94].

В. А. Бернштейн [40] считает, что интенсифицировать процесс выщелачивания по способу Байера в целом можно повышением температуры выщелачивания с сохранением, а иногда и понижением концентрации оборотных растворов (табл. 8).

При повышении температуры можно получить растворы с любым низким каустическим модулем. Применение же рекуперации тепла при непрерывном автоклавном выщелачивании позволяет

Таблица 8

Влияние температуры на выщелачивание бокситов различного состава

Химический состав боксита, %				Расчетное извлечение Al_2O_3, %	Фактическое извлечение Al_2O_3, %, при температуре, °С		$\alpha_к$ при температуре, °С	
Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2		205	240	205	240
52,0	22,6	2,2	5,7	92,0	86,2	89,0	1,86	1,53
63,1	—	—	6,9	93,0	84,5	87,4	1,9	1,50
64,6	10,0	3,7	7,2	95,0	84,6	88,0	1,86	1,54

поступающую в автоклавы пульпу в значительной мере нагревать высокотемперетурным вторичным паром, который образуется при ступенчатом самоиспарении автоклавной пульпы.

Таким образом, интенсификация способа Байера позволяет снизить расход пара и электроэнергии за счет уменьшения объема растворов.

Взаимодействие составляющих боксита с растворами едкого натра

Кроме основных составляющих: глинозема, окислов железа, кремнезема и двуокиси титана, в бокситах могут содержаться органические соединения, сера, фосфор, хром, галлий и другие элементы.

Так как в производстве глинозема маточные растворы являются оборотными, то даже незначительное количество примесей боксита ведет к их накапливанию в этих растворах, что тормозит процесс выщелачивания глинозема. Изучение поведения примесей важно и для извлечения их при последующей переработке.

Кремнезем. Соединения кремния, содержащиеся в боксите, взаимодействуют с составными частями оборотного раствора с образованием в качестве конечного продукта натриевого алюмосиликата $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$.

Для щелочных растворов алюмината натрия характерны два предела концентрации кремнезема: 1) низкая концентрация кремнезема, характеризующаяся выпадением твердого алюмосиликата натрия состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}7SiO_2 \cdot xH_2O$; 2) высокое содержание кремнезема, характеризующееся метастабильным равновесием системы Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2—H_2O. При этом идет превращение комплексного соединения состава $6Na_2O \cdot 8Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ в алюмосиликат натрия состава $6Na_2O \cdot 8Al_2O_3 \cdot 13SiO_2 \cdot xH_2O$, выпадающий в осадок одновременно с постоянным переходом кремнезема в раствор [95]. Важное свойство алюмосиликатов — низкая растворимость их в алюминатном растворе. Процесс образования натриевых алюмосиликатов приводит к обескремниванию алюминатных растворов (очистка от кремнезема).

Растворение свободного кремнезема идет по реакции

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O.$$

Скорость и полнота растворения зависят от модификации и размеров частиц, концентрации и температуры раствора [87]. Аморфный кремнезем — $SiO_2 \cdot nH_2O$ (опал) хорошо растворяется в едких щелочах, быстрее, чем кристаллический кремнезем (кварц, тридимит и др.).

В Центральной лаборатории Уральского алюминиевого завода были проведены опыты по растворению кварца различной крупности при температуре 180° С. Было установлено, что кварц крупностью —0,053 *мм* полностью растворялся оборотным алюминатным раствором, в то время как кварц крупностью +0,250 *мм* растворялся незначительно [3].

Если соединения кремния присутствуют в боксите в форме каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, взаимодействие идет по схеме:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 2NaOH =$$
$$= Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + H_2O.$$

По другим данным [18], из коалинита в таких условиях растворяется кремнезем, а затем образуется нерастворимый алюмосиликат $2Na_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$. По данным Р. Гульда [96], коалин в алюминатном растворе образует соединение $3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$. Приводятся и другие формулы образующегося в алюминатных растворах алюмосиликата. При производстве глинозема по способу Байера число молей кремнезема на 1 *моль* $Na_2O \cdot Al_2O_3$ изменяется в зависимости от условий в пределах 1,6—2,0.

Исследования свойств и природы алюмосиликатов (разновидности гидратированных полевых шпатов — цеолитов) показали [97], что их основой нужно считать соединение $(Na_2, Ca)\,O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Образование в процессе выщелачивания нерастворимого алюмосиликата вызывает одновременно с очисткой растворов от кремнезема потери глинозема и щелочи. Щелочь в алюмосиликатах может замещаться окисью кальция, что позволяет уменьшить потери щелочи в красном шламе добавкой извести при выщелачивании боксита. Практически установлено, что введение извести при выщелачивании бокситов заметно снижает потери щелочи, но при этом понижается извлечение глинозема. Так, опыт работы венгерских заводов [98] показывает, что при выщелачивании боксита с добавкой известкового молока при обработке красного шлама возможно освобождение щелочи. По мере перехода натриевого алюмосиликата в кальциевый освобождается 60,0% щелочи.

Соединения титана. В среднем в бокситах содержится 2,5% TiO_2, причем в диаспор-бемитовых и бемит-гидраргиллитовых ~2,0%, а в гидраргиллитовых ~3,0% [99].

Еще недостаточно ясно, в какой минералогической форме присутствует титан в боксите. По данным А. Г. Бетехтина [100], он представлен тонкодисперсным анатазом (TiO_2). Д. С. Белянкин и другие [101] утверждают о нахождении титана в бокситах в форме сложного геля: $SiO_2 \cdot TiO_2 \cdot H_2O$. Е. П. Молдаванцев [102] считает, что в бокситах присутствует смесь гелей глинозема, кремнезема и двуокиси титана. По данным С. И. Бенеславского [99], в бокситах СССР обнаружены все разновидности титановых минералов — рутил, анатаз, сфен $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$, вторичный сфен, перовскит $CaO \cdot TiO_2$, ильменит $FeO \cdot TiO_2$ и титано-магнетит (твердый раствор магнетита в двуокиси титана). Различные титаносодержащие минералы по-разному реагируют с алюминатно-щелочными растворами. Опыты позволили установить [39, 87, 103], что самая устойчивая модификация — рутил медленно или совсем не реагирует со щелочью в автоклаве при высокой температуре.

Если титан присутствует в форме двуокиси титана, как утверждает В. А. Мазель [1], то реакция взаимодействия с щелочью имеет вид:

$$TiO_2 + NaOH = NaHTiO_3.$$

В присутствии кальциевых соединений вместо метатитаната натрия образуется титанат кальция по реакции

$$TiO_2 + 2CaO + nH_2O = TiO_2 \cdot 2CaO \cdot nH_2O,$$

что уменьшает не только химические потери щелочи, но повышает извлечение глинозема из диаспора. В ряде других работ [104] авторы пришли к выводу, что двуокись титана не образует титаната натрия при автоклавном выщелачивании, а лишь адсорбирует щелочь. Другие исследования [98, 71] показали, что анатаз дает с раствором NaOH уже при температуре 120° С два соединения, отличных по составу и свойствам: $Na_2O \cdot 3TiO_2 \cdot 2{,}5H_2O$ и $3Na_2O \cdot 5TiO_2 \cdot 3H_2O$. Первый титанат образуется при концентрации 150—400 *г/л* Na_2O, а второй — больше 500 *г/л* Na_2O. Такие же соединения образуют двуокись титана с алюминатными растворами. Рутил образует со щелочью и алюминатными растворами такие же титанаты, как и анатаз, но реакция протекает значительно медленнее. В присутствии кремнезема взаимодействие двуокиси титана со щелочными растворами приводит к образованию нового соединения $Na_2O \cdot 2TiO_2 \cdot 2SiO_2$ [105]. Если в растворе щелочи есть и алюминат натрия, то взаимодействие с двуокисью титана происходит так же, как и без кремнезема.

Разное поведение двуокиси титана в зависимости от наличия или отсутствия глинозема в растворе А. И. Лайнер [3] объясняет тем, что в первом случае кремнезем связывается в алюмосиликаты натрия. Очищенный от кремнезема алюминатно-щелочной раствор реагирует с двуокисью титана, образуя тот или иной титанат в зависимости от концентрации щелочи в растворах.

Карбонаты. В бокситах карбонатные соединения содержатся обычно в виде кальцита, сидерита, магнезита. Кальцит разлагается крепким оборотным раствором щелочи по реакции

$$3CaCO_3 + Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4H_2O + 4NaOH = \\ = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3Na_2CO_3.$$

Процесс приводит к декаустификации алюминатных растворов [106]. В. А. Бернштейн и Е. А. Маценок показали [107, с. 72—86], что при взаимодействии щелочно-алюминатного раствора с двумя другими минералами — сидеритом и магнезитом — реакция протекает иначе: даже при низкой концентрации растворов эти минералы взаимодействуют не только со свободной щелочью, но и с алюминатом натрия до практически полного его разложения и выделения из раствора гидроокиси алюминия. При этом в растворе образуется эквивалентное количество карбонатов в соответствии со следующими

реакциями, протекающими необратимо в условиях автоклавного выщелачивания:

$$Fe\,(Mg)\,CO_3 + 2NaOH \rightarrow Fe\,(Mg)\,(OH)_2 + Na_2CO_3;$$

$$Fe\,(Mg)\,CO_3 + 2NaAlO_2 + 4H_2O \rightarrow \\ \rightarrow Fe\,(Mg)\,(OH)_2 + Na_2CO_3 + 2Al\,(OH)_3.$$

Выделение гидрата окиси алюминия из раствора не может служить доказательством прямого взаимодействия алюмината натрия с магнезитом или сидеритом. По мнению А. И. Лайнера [3], при автоклавном выщелачивании таких карбонатов алюминатным раствором взаимодействие протекает не по приведенной схеме, а только со свободной щелочью по реакции

$$MgCO_3 + 2NaOH \rightleftarrows Mg\,(OH)_2 + Na_2CO_3,$$

что приводит к снижению стойкости алюминатного раствора и к его разложению.

Исходя из изложенного, следует, что чем выше содержание карбонатов в боксите, тем больше расход щелочи и тем больше образуется карбоната натрия. Его можно разрушить, подвергая раствор каустификации, т. е. обработке гашеной известью:

$$Na_2CO_3 + Ca\,(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3.$$

Если этого не делать, то будет происходить торможение процесса выщелачивания.

Сульфиды. В перерабатываемых бокситах сера содержится в основном в виде сульфидов (пирит, марказит, мельниковит) [111] и в меньших количествах в виде сульфатов (мелантерит, гипс, ярозит). В сильно пиритизированных бокситах содержание серы может доходить до 6—8%, а в отдельных случаях — даже до 25%. При автоклавном выщелачивании сера взаимодействует со щелочью с образованием растворимых веществ, главным образом сернистого натрия. На извлечение серы в раствор оказывает влияние минералогическая форма ее соединений [87] и степень их кристаллизованности. Пирит вследствие крупнокристаллического строения обладает меньшей реакционной способностью по сравнению с мелкокристаллическим мельниковитом [107, с. 58—61]. Извлечение серы в щелочном растворе зависит от содержания ее в боксите, температуры выщелачивания и состава алюминатного раствора. Образующийся сульфид натрия превращается в результате окисления в сульфат натрия. Изучение кинетики извлечения серы в раствор при выщелачивании [108] показало, что наиболее эффективно процесс извлечения серы протекает в течение первого часа. К концу выщелачивания (через 3 *ч*) до 60% серы переходит в раствор. В боксите с большим количеством пирита наблюдалось пониженное извлечение серы.

Содержание серы в алюминатном растворе влияет на степень извлечения ее из боксита. С ростом концентрации серы в исходном

растворе извлечение ее уменьшается. Рост содержания кремнезема в растворе приводит к значительному снижению извлечения серы. Предполагают [108], что сульфидная сера образует с кремнеземом мало растворимое в условиях выщелачивания химическое соединение $l\ NaHS \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ ($l < m$). Это соединение не содержит глинозема, поэтому с ростом содержания серы в растворе извлечение глинозема увеличивается, т. е. меньшая часть кремнезема образует алюмосиликат натрия. Но в основном сера должна рассматриваться как вредная примесь. Она повышает расход щелочи (за счет образования сульфидов) и загрязняет алюминатные растворы. Очистить бокситы от сульфидов можно флотацией и обжигом.

Органические примеси. Органические соединения вводятся в процесс Байера с бокситом, в котором они обычно содержатся в количестве 0,6—0,7%. В процессе взаимодействия с едкой щелочью гуминовые вещества претерпевают изменения и превращаются, в конечном счете, в натриевую соль щавелевой кислоты и в смолистые вещества. Характерным свойством этих смолистых веществ является способность образовывать с едкой щелочью коллоидные растворы, разрушающиеся при выпарке. Битумы в отличие от гуминов содержат большие количества углерода и водорода и практически не растворяются в щелочных растворах.

Несмотря на то что в едкой щелочи растворяются из органических веществ только гумины, из-за непрерывности процесса производства глинозема через определенное число оборотов органические примеси накапливаются в растворах в большом количестве. Некоторые примеси органических веществ, растворимые в щелочи, могут повышать извлечение глинозема, если присутствует известь, другие, не растворимые в щелочах (битумы), снижают извлечение глинозема. М. Н. Смирновым [107, с. 58—61] показана зависимость выщелачиваемости диаспоровых бокситов от примесей органических веществ. При выщелачивании диаспоровых бокситов в присутствии извести на кинетику извлечения глинозема влияют органические вещества гуминового типа, содержащиеся в производственных оборотных растворах. Эти вещества сами по себе в отсутствие кальциевых соединений не производят активизирующего действия. Активизирующее действие извести заметно повышается при наличии органических веществ, что связано, по утверждению автора, с повышением растворимости гидроокиси кальция.

Органические вещества влияют не только на процесс выщелачивания, но и на классификацию при мокром помоле боксита, на вязкость алюминатных растворов, на процесс гидролитического осаждения глинозема («выкручивание») и осветление алюминатных растворов.

Основной источник органических веществ — боксит. Кроме того, органические вещества попадают в растворы в результате взаимодействия их с фильтровальным полотном и органическим коагулянтом, который обычно вводят в пульпу после разбавления, чтобы ускорить отстаивание красного шлама. Органические вещества возвра-

щаются с затравкой гидроокиси алюминия и со щелочным раствором от каустификации соды, выпавшей при выпарке маточного раствора.

Чтобы предупредить накопление органических веществ в алюминатном растворе, необходимо удалять их по мере поступления. Частично органические вещества удаляются на разных переделах, больше всего — с красным шламом и с готовой гидроокисью алюминия. По достижении определенного количества органических веществ в оборотных растворах наступает равновесие между их поступлением и выводом. Если содержание органических веществ превысит допустимую норму, нужны дополнительные мероприятия для очистки растворов.

Значительная часть органических веществ может быть удалена из растворов при кристаллизации из них моногидрата соды, который обладает способностью адсорбировать органические вещества [1]. При адсорбции органических веществ быстро прекращается рост кристаллов моногидрата, поэтому выпадающий осадок состоит из мелких частиц и имеет большую удельную поверхность, что увеличивает адсорбционную способность осадка.

Специфика выщелачивания диаспоровых бокситов

Долгое время считали, что диаспоровые бокситы не могут перерабатываться автоклавным байеровским процессом. Советские исследователи М. Н. Смирнов, И. В. Лосев, Ц. М. Цирлина [107, с. 44—51] и другие показали ошибочность такого мнения. В настоящее время доказано, что существует ряд технологических приемов, позволяющих успешно выщелачивать глинозем из диаспоровых бокситов. Было показано (см. с. 38), что растворимость диаспора резко увеличивается при увеличении тонины помола. Повышенное извлечение глинозема из диаспоровых бокситов может быть также достигнуто путем увеличения температуры выщелачивания. При этом по мере повышения температуры можно получить растворы с низким модулем и при концентрациях, значительно меньших, чем это принято на практике ($Na_2O_к$ 300 *г/л*). Даже при концентрации исходного раствора $Na_2O_к$ 200 *г/л* при температуре 240° С можно получать растворы после выщелачивания с извлечением окиси алюминия из боксита, которое мало отличается от достигаемого при более высокой концентрации. Температура при выщелачивании боксита —более важный физико-химический внешний фактор, чем концентрация раствора. Концентрация исходного раствора приобретает более существенное значение только по мере понижения температуры выщелачивания. Так, например, при 215° С можно достигнуть низкого модуля конечного раствора (1,45) только при концентрации щелочи 300 *г/л*. Понижение концентрации до 250 *г/л* при этой же температуре приводит к возрастанию модуля до 1,7 при заметном понижении извлечения глинозема (~на 4,0%). Однако при повышенных температурах выщелачивания возможна химическая коррозия обычной стали автоклавов. Поэтому для работы в этих условиях необходимо применение автоклавов из специальных видов стали.

4*

Другое перспективное направление интенсификации процесса растворения диаспоровых бокситов — предварительный обжиг при температурах 500—600° С.

Так, М. С. Белецкий [3] приводит следующие результаты растворения в алюминатных растворах α-Al_2O_3, полученного при разных температурах обжига диаспора в течение 1 *ч*:

Температура обжига диаспора, °С	370	450	530	600	1200
Извлечение Al_2O_3, %	22	39	90	67	61

Продукты обжига выщелачивали 3 *ч* при температуре 200° С раствором с содержанием 256 *г/л* Na_2O при $\alpha_к = 4{,}16$. Обжиг при 370° С не оказывал на диаспор никакого воздействия, при 450° С часть диаспора превращалась в α-Al_2O_3, а при 530° С диаспор полностью превратился в α-Al_2O_3. Дальнейшее повышение температуры обжига уплотняет структуру α-Al_2O_3, при этом извлечение при выщелачивании снижается. После такого обжига автоклавное выщелачивание диаспора возможно при более низкой температуре при меньшей продолжительности и концентрации щелочи. Улучшение вскрываемости боксита обусловлено тем, что при указанных температурах обжига диаспор практически не существует, а образовавшиеся частицы корунда еще очень высокодисперсны и пористы вследствие отщепления воды:

$$Al_2O_3 \cdot H_2O = \alpha\text{-}Al_2O_3 + H_2O - 133\ кдж\ (31{,}8\ ккал).$$

Кристаллическая решетка корунда, образовавшаяся в этих условиях, еще недостаточно уравновешена и не уплотнена. Поэтому такой корунд не только не обладает стойкостью природного минерала, но даже менее стоек, чем исходный диаспор [3].

Как показали исследования, большое влияние на результаты выщелачивания диаспоровых бокситов оказывает присутствующий в них кремнезем. При изучении зависимости выщелачиваемости диаспоровых бокситов от степени обволакивания диаспора соединениями кремнезема было установлено, что снижение содержания кремнезема в бокситах в результате его растворения в обескремненном алюминатном растворе повышает выщелачиваемость диаспора. Напротив, при введении кремнезема в исходный боксит химическим путем извлечение окиси алюминия при выщелачивании снижается, причем тем в бо́льшей степени, чем больше вводится кремнезема. Введение кремнезема механическим путем также приводит к снижению извлечения глинозема в раствор при выщелачивании, но в значительно меньшей степени. Обволакивания диаспора кремнеземом в этом случае не наблюдается, поэтому при переходе кремнезема в растворы натриевый алюмосиликат при выщелачивании выпадает во всем объеме пульпы. При выщелачивании бокситов, которые имеют оболочку из кремнезема на поверхности частиц, при растворении кремнезема создается сильное пересыщение образующимся алюмосиликатом натрия, который, частично выпадая, обволакивает поверхность минеральных зерен. Тормозящее действие при выщелачивании

диаспоровых бокситов может оказать лишь кремнезем в гидратной форме. Другие формы кремнезема (кварц, каолинит), как показали исследования, не влияют на скорость выщелачивания [107, с. 44—51]. М. Н. Смирнов объясняет большое влияние кремнезема превращением оболочек из активного кремнезема на поверхности частиц диаспора под действием алюминатно-щелочных растворов в алюмосиликат, еще плотнее обволакивающий эти частицы и изолирующий их от щелочи. При добавке силикагеля на зернах не образуются оболочки из гидрата окиси кремния, а он сам превращается в алюмосиликат.

Исследования И. В. Лосева и Ц. М. Цирлиной [107, с. 44—51] позволили установить активизирующее действие извести при выщелачивании диаспоровых бокситов. По данным этих исследований, при выщелачивании диаспоровых бокситов для достижения максимального извлечения окиси алюминия необходимо введение извести. Как указывает М. Н. Смирнов [107, с. 44—51], для нормально вскрывающихся бокситов этого типа обычно достаточно 4,0% CaO, хотя во многих случаях увеличение дозировки извести свыше 4,0% от массы боксита приводит к повышению извлечения окиси алюминия.

Кроме окиси кальция, на выщелачивание диаспоровых бокситов оказывают влияние некоторые соединения двухвалентного железа. Впервые положительное влияние соединений двухвалентного железа на выщелачивание диаспоровых бокситов было установлено А. И. Свистуновым и М. Н. Смирновым [107, с. 44—51].

Как уже было отмечено выше, на кинетику извлечения глинозема влияют и органические вещества. Органические вещества гуминового типа повышают растворимость кальциевых соединений, что ускоряет выщелачивание окиси алюминия из диаспоровых бокситов. Органические вещества битуминозные — снижают скорость выщелачивания бокситов.

Сопоставив составы бокситов и показатели извлечения окиси алюминия при выщелачивании, можно сделать вывод, что не всегда извлечение окиси алюминия находится в зависимости от содержания активизирующих примесей. Часто из бокситов, содержащих примерно одно и то же количество активизирующих примесей и имеющих одну и ту же крупность диаспора, извлечение окиси алюминия в раствор получается разное.

Механизм активизирующего действия извести на выщелачивание диаспоровых бокситов изучали многие исследователи [1, 5, 21, 39, 69, 90]. Однако к настоящему времени нет экспериментально и теоретически достаточно обоснованного мнения о роли окиси кальция в процессе выщелачивания.

Автоклавное извлечение глинозема из нефелиновых пород

СССР располагает громадными запасами нефелинов, глин и других алюмосиликатных пород. Переработка этого сырья с извлечением глинозема и других ценных компонентов имеет большое значение для экономики страны.

В настоящее время нашей алюминиевой промышленностью для производства глинозема используются и осваиваются нефелинсодержащие породы: Кукисвумчоррского месторождения на Кольском полуострове [3], Ужурского и Кия-Шалтырского в Сибири [110].

Химический состав некоторых нефелиновых концентратов приведен ниже, %:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	R_2O	CaO	TiO_2	MgO	P_2O_5	П. п. п.
Из нефелиновых сиенитов:									
№ 1	44,35	22,45	10,0	3,47	8,33	0,77	1,12	0,5	4,8
№ 2	43,30	23,00	7,2	9,8	8,6	0,54	1,5	0,58	5,0
Из апатито-нефелиновых пород:									
№ 1	42,5	22,8	7,2	16,7	5,0	2,1	1,4	1,2	1,1
№ 2	43,1	29,2	3,4	18,5	1,7	0,15	0,6	0,2	1,3

Для переработки нефелиновых пород предложено несколько способов:

1) кислотный;
2) сухой щелочной (спекание нефелинов с известняком);
3) комплексная переработка нефелина и апатита с заменой известняка окисью кальция, содержащейся в апатитах;
4) комбинированный кислотно-щелочной способ, предусматривающий разложение нефелинов сернистым газом с последующим спеканием полученного алюминиевого концентрата с сульфатными солями натрия и калия;
5) химическое обогащение нефелиновых сиенитов с последующим облегченным спеканием полученного концентрата.

Почти все приведенные методы переработки нефелинов включают либо высокотемпературное спекание, либо сырье перерабатывают некомплексно.

Нефелиновое сырье пытались перерабатывать в автоклавах с целью перевода глинозема в раствор. При высоких температурах нефелин разлагался едким натром, однако глинозем в раствор не извлекался, так как образовывался алюмосиликат натрия (калия) пермутит, имеющий отличную от нефелина кристаллическую форму [109]:

$$Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + 4NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow 2NaAlO_2 + 2Na_2SiO_3 + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O + 4NaOH.$$

Однако, если добавить окись кальция, то в этом случае образуется осадок водного силиката кальция и натрия $Na_2O\cdot 2CaO\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O$, а глинозем переходит в раствор. Наиболее полное извлечение глинозема в раствор наблюдается при большом избытке щелочи, высокой температуре и определенном расходе окиси кальция.

В присутствии окиси кальция реакция разложения нефелина протекает следующим образом:

$$Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + xNaOH + 2CaO + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2NaAlO_2 + (x - 2)\ NaOH + Na_2O\cdot 2CaO\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O.$$

Таким образом, при введении в процесс выщелачивания окиси кальция меняется характер обескремнивания растворов. В этом случае при определенных условиях окись кальция взаимодействует с силикатом натрия (или гелем кремнекислоты) с образованием водного силиката кальция и натрия, имеющего меньшую растворимость, чем алюмосиликат натрия, в результате чего глинозем остается в растворе.

Образовавшийся силикат кальция и натрия является нестойким соединением и может гидролизоваться в воде или слабо щелочных растворах с переходом окиси натрия в раствор по следующей реакции:

$$Na_2O\cdot 2CaO\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O + 3H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2NaOH + 2\ (CaO\cdot SiO_2)\ 2H_2O,$$

что позволяет извлечь содержащуюся в нем щелочь.

В. Д. Пономарев [110] изучал влияние различных факторов на извлечение глинозема в раствор. Опыты проводили в лабораторных вращающихся автоклавах без мешалки, с внешним подогревом, при температуре 280° С, скорость вращения автоклава составляла 38—42 *об/мин*. Выщелачивание производили чистым раствором с концентрацией едкого натра 418 *г/л*. Известковый модуль (молярное отношение CaO/SiO_2) составлял 1,1.

Крупность породы менялась от —0,074 до —0,025 *мм*, прочие параметры были неизменными. В результате опытов установили, что крупность породы незначительно влияет на извлечение глинозема, что свидетельствует о высокой скорости процесса разложения нефелина и о превалирующем влиянии скорости химической реакции. Однако при обычных значениях каустического модуля извлечение глинозема было низкое.

Резкое повышение извлечения алюминия в раствор наблюдали лишь при изменении каустического модуля от 7 до 9—10. Дальнейшее увеличение каустического модуля незначительно повышает извлечение. Каустический модуль 10—11 обеспечивает 88,0%-ное извлечение глинозема. Введение в процесс большого количества щелочи — существенный недостаток этого способа разложения нефелинов. Большой избыток щелочи, по-видимому, необходим для того, чтобы удержать глинозем в растворе при наличии в системе активного кремнезема.

В экспериментах время взаимодействия нефелина с растворами щелочи менялось от 1 до 120 *мин* при прочих неизменных параметрах. Опыты показали, что практически окись алюминия извлекается за первые 10 *мин*, а при переработке уртитовых нефелинсодержащих

пород за первые 1—2 *мин*. При этом, вероятно, значительная часть нефелинов выщелачивалась за время разогрева автоклава. Это свидетельствует о высокой скорости процесса.

Большое влияние на выщелачивание оказывает количество вводимой в пульпу окиси кальция. Влияние количества вводимой окиси кальция на выщелачивание нефелинов представлено на рис. 18. На графике виден резкий рост извлечения алюминия при увеличении известкового модуля (моль CaO/моль SiO_2) от 0,5 до 1—1,1. При недостаточном количестве окиси кальция получается пониженное извлечение глинозема, так как не весь кремнезем связывается в силикат кальция. При избытке окиси кальция происходит некоторое уменьшение извлечения, вероятно, из-за уменьшения отношения ж : т в пульпе. Таким образом, чтобы получить извлечение 90—92%, требуется поддерживать кремниевый модуль равным 1—1,1.

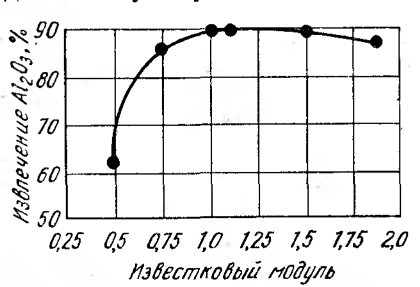


Рис. 18. Влияние количества CaO на извлечение Al_2O_3 ($Na_2O_к$ = 418 *г/л*; $\alpha_к$ = 11; t = 280° С; τ = 10 *мин*)

По приведенным результатам можно сделать вывод, что по сравнению с автоклавным выщелачиванием бокситов выщелачивание нефелинов требует более высоких давлений, температур и растворов с более высоким каустическим модулем.

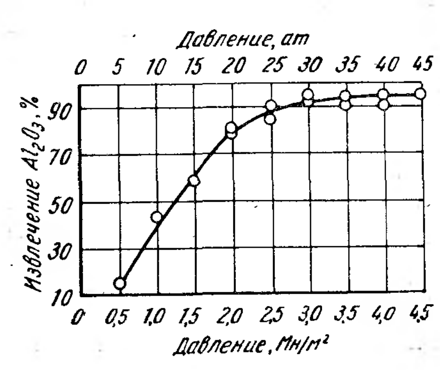


Рис. 19. Влияние давления на извлечение Al_2O_3 при десятиминутном выщелачивании нефелинов

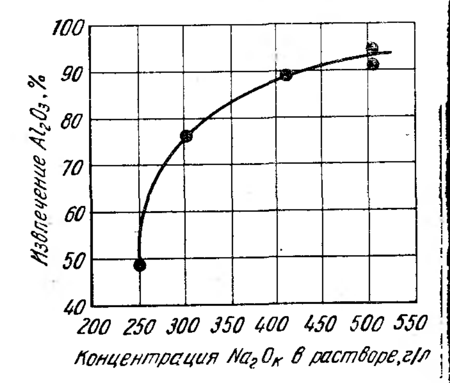


Рис. 20. Влияние концентрации $Na_2O_к$ на извлечение Al_2O_3 ($\alpha_к$ = 11; t = 280° С; τ = 10 *мин*; CaO/SiO_2 = 1,1)

Влияние изменения давления (температуры) при выщелачивании кольских нефелинов на извлечение глинозема представлено на рис. 19.

Удовлетворительное извлечение глинозема (~90%) получено при давлении 3,5—4,0 $Мн/м^2$ (35—40 *ат*).

Влияние концентрации $Na_2O_к$ в исходном растворе на извлечение глинозема показано на рис. 20. Достаточно высокое извлечение глинозема 90% и выше достигается при концентрации окиси натрия 400—500 *г/л*, что соответствует каустическому модулю 10—12.

В практике автоклавной гидрометаллургии алюминия выщелачивание алюминиевого сырья обычно ведут оборотным раствором. Поэтому определение оптимальных условий выщелачивания оборотными растворами имеет большое значение. Исследования показали, что выщелачивание нефелинового сырья можно проводить оборотными растворами, имеющими концентрацию щелочи 400—500 *г/л*, начальный каустический модуль 30—35 с тем расчетом, чтобы конечный каустический модуль получался 11,0—12,0, известковый модуль 1,1, температура 280—290°, крупность сырья 100% — 0,149 *мм* и продолжительность выщелачивания 10 *мин*. При этих условиях извлечение глинозема составляет 93,0%, а твердая фаза (шлам), состоящая из водного силиката кальция и натрия $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, может быть достаточно легко отделена фильтрацией или сгущением.

Извлечение щелочи из шлама можно производить следующими двумя способами. По первому способу отмытый шлам подвергают автоклавной обработке щелочными растворами в присутствии извести при температуре 210° С в течение 1 *ч*. Продукты процесса — осадок двухкальциевого силиката $2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ и щелочь, которая переходит в раствор. Извлечение щелочи при этом составляет 97—98%, полученный раствор содержит 70—75 *г/л* Na_2O. Недостаток процесса — дополнительный расход извести. По второму способу шлам обрабатывают водой или слабым щелочным раствором без добавки извести. Процесс проводят в автоклаве при температуре 235° С и продолжительности обработки 2 *ч*. Извлечение щелочи в раствор составляет 85—90%, а концентрация Na_2O составляет 20—25 *г/л*. В этом случае процесс не требует расхода реагентов, недостаток его — низкая концентрация щелочи в растворе.

М. Н. Смирнов и др. [111] усовершенствовали способ извлечения щелочи из шламов без добавки извести. Авторы проводили выщелачивание не в автоклаве, а в обыкновенных мешалках при температуре 100° С в течение 10 *ч*. Раствор, применяемый для регенерации щелочи, имел концентрацию щелочи 60 *г/л*. В результате обработки шламов таким раствором концентрация щелочи повышалась до 70 *г/л*. Таким образом, этот процесс исключает применение автоклавов.

Успешное исследование гидрохимической переработки нефелиновых пород позволило разработать схему комплексной переработки нефелинового сырья с получением глинозема, каустического раствора и шлама, который идет на производство цемента.

Сопоставление показателей пяти наиболее изученных технологических схем переработки нефелинового сырья подтвердило экономическую целесообразность гидрохимического способа. Основное его преимущество состоит в том, что стоимость получаемых побочных продуктов составляет 30% от удельных затрат, в то время как по другим схемам она равна 8—12%. Эта схема обеспечивает также наиболее высокую производительность труда.

Разработка автоклавной технологии извлечения глинозема из нефелиновых пород — крупное достижение советских ученых. С включением в эксплуатацию нефелиновых пород сырьевые ресурсы алюминиевой промышленности стали практически неисчерпаемыми, что позволяет резко увеличить отечественное производство алюминия.

Новые направления в технологии извлечения глинозема процесоом Байера

В последнее время были проведены работы по усовершенствованию процесса Байера и некоторые из них нашли применение в заводской практике. Содово-известковое выщелачивание — одна из разновидностей процесса Байера. По этой схеме можно перерабатывать только гидраргиллитовые бокситы. Бокситы измельчают в слабом оборотном растворе, содержащем около 120 *г/л* $Na_2O_{общ}$ с добавкой соды для возмещения потерь щелочи и эквивалентного количества извести. Варку бокситов производят в автоклавах при температуре 130—150° С, в которых одновременно протекает каустификация соды. Конечный автоклавный раствор обычно содержит до 20% соды от $Na_2O_{общ}$, что повышает его стойкость. Легкая вскрываемость гидраргиллитовых бокситов позволяет вести выщелачивание с низким каустическим модулем, в результате чего процесс выкручивания ускоряется. Значительно уменьшается также степень упаривания маточных растворов, так как для выщелачивания не требуются крепкие растворы. Таким образом, в результате применения более дешевых реагентов (соды и извести), а также некоторого упрощения процесса стоимость глинозема получается ниже, чем обычно.

Содово-известковый способ можно использовать совместно с обычным способом Байера при переработке гидраргиллитовых и диаспорбемитовых бокситов. При этом первые перерабатывают по содово-известковой схеме, а вторые — по обычной схеме Байера. На вскрытие гидраргиллитовых бокситов подается чистый содово-известковый раствор и процесс каустификации соды протекает полнее.

Приведенный способ применяют в США при выщелачивании малокремнистых и маложелезистых гидраргиллитовых суринамских и гидраргиллит-бемитовых гвианских бокситов.

Иногда всю пульпу из содово-известковой ветви направляют в основную ветвь, а избыток маточного раствора — на содово-известковое выщелачивание. Этим методом перерабатывают трудновскрываемые диаспор-бемитовые бокситы Северо-Уральского месторождения и легковскрываемые гидраргиллитовые бокситы Соколовского месторождения на Уральском алюминиевом заводе [3]. Крепкую пульпу из автоклавов после варки диаспор-бемитовых бокситов направляют на выщелачивание в открытых мешалках гидраргиллитовых бокситов. В результате достигается более высокая концентрация окиси алюминия в пульпе, что облегчает осаждение глинозема. Сходный процесс применяют на заводе Батон-Руж (США) при переработке Ямайских гидраргиллит-бемитовых и суринамских гидраргиллитовых бокситов.

АВТОКЛАВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА

II

МИНЕРАЛЫ И РУДЫ ВОЛЬФРАМА И СПОСОБЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Вольфрам принадлежит к числу элементов малораспространенных в природе. В месторождениях вольфрам представлен главным образом в анионной форме, в виде солей вольфрамовой кислоты, образуя в зависимости от природы катиона соли ряд вольфрамсодержащих минералов. Из них чаще всего встречается вольфрамит (Fe, Mn) WO_4, представляющий собой твердый раствор вольфраматов железа и марганца (Fe и Mn в двухвалентной форме). Соотношение между содержаниями этих металлов в вольфрамите может колебаться от чисто железистых разностей с минимальной примесью марганца (ферберит $FeWO_4$) до чисто марганцевых с небольшим содержанием железа (гюбнерит $MnWO_4$). Шеелит — второй вольфрамовый минерал, почти столь же распространенный, как вольфрамит, представляет собой вольфрамат кальция $CaWO_4$. Значительно реже встречаются тунгстит H_2WO_4, купротунгстит $CuWO_4 \cdot H_2O$, штольцит $PbWO_4$ и др. Промышленное значение имеют вольфрамит и шеелит.

Вольфрамит-кварцевые жилы и скарновые шеелитовые месторождения — основные типы коренных вольфрамовых месторождений [1]. Вольфрамито-кварцевые жилы приурочены к районам распространения кислых изверженных пород (гранитов) и обычно залегают в них самих или в боковых осадочных или метаморфических породах. Жилы состоят из кварца с примесью мусковита, полевых шпатов, топаза, берилла и др. Основной рудный минерал — вольфрамит встречается иногда в сопровождении касситерита, шеелита, арсенопирита, висмутита, молибденита и других сульфидов. В некоторых более редких случаях основным рудным вольфрамовым минералом в жилах является шеелит. Вблизи коренных жильных месторождений обычно встречаются россыпи, в отдельных случаях также служащие источником добычи вольфрамовых минералов.

Месторождения шеелитоносных скарнов расположены либо на контакте гранитных интрузий с карбонатными породами, либо в некотором удалении от интрузивных пород на контакте сланцев с известняками, а иногда и в интрузивных породах. Руда состоит из скарновых минералов с шеелитом, иногда в сопровождении молибденита, висмутита, халькопирита и других сульфидов, а также кварца, кальцита, апатита, повеллита.

Содержание вольфрама в рудах низкое: оно колеблется от десятых долей процента до 1—1,5%. Поэтому руды вольфрама перед собственно металлургическим переделом на металлический вольфрам или на ферровольфрам всегда подвергают механическому обогащению и химической переработке. Вольфрамитовые руды обогащают гравитационным методом. В доводочных операциях обычно используют процессы флотогравитации, электромагнитного обогащения, пенной флотации и др. Шеелитовые руды, как правило, обогащают флотацией.

Сложность минерального состава вольфрамовых руд и низкие содержания в них вольфрамовых минералов затрудняют получение кондиционных высокосортных концентратов при достаточном извлечении металла.

Потери вольфрама при обогащении имеют место главным образом в операциях разделения трудно обогащаемых промежуточных некондиционных продуктов. Вывод их из цикла обогащения для извлечения из них вольфрама гидрометаллургическим способом позволяет повысить общее извлечение металла из руды. Таким образом, при комбинированном процессе обогащения и гидрометаллургии извлекаемый из руды вольфрам частично выдается в виде кондиционных концентратов обогащения, частично же в виде богатых конечных продуктов гидрометаллургического передела. Комбинированный процесс оказывается эффективным при условии получения продуктов гидрометаллургической переработки, по своему качеству не уступающих кондиционным концентратам, при извлечении вольфрама значительно более высоком, чем при механическом обогащении соответствующих некондиционных продуктов.

Методы химического передела вольфрамовых концентратов (спекание с содой, кислотное разложение, прямое восстановление и хлорирование), применяемые на практике или предложенные для промышленного осуществления [2—5; 6, с. 122—132], в большинстве случаев оказываются мало пригодными для переработки бедного некондиционного материала. В этом отношении значительный интерес представляет автоклавно-содовый способ переработки вольфрамовых концентратов. Этот процесс обеспечивает получение высокосортной конечной продукции при высоком извлечении из самого разнообразного по составу материала: шеелитовых и вольфрамитовых кондиционных и некондиционных концентратов и промежуточных продуктов обогащения.

АВТОКЛАВНО-СОДОВОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ВОЛЬФРАМОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Разложение вольфрамовых минералов растворами соды при температурах 170—250° С впервые было предложено В. С. Сырокомским и И. Н. Масленицким [7]. В 1938 г. в институте «Механобр» И. Н. Масленицким была разработана технология содового автоклавного процесса переработки низкосортных шеелитовых концентратов. Полученные результаты послужили основанием для осуществления процесса в крупном производственном масштабе в 1942 г. в США для извлечения вольфрама из концентратов с содержанием 10—15% WO_3 и промежуточных продуктов, содержавших 3—5% WO_3 [8, 9]. В СССР автоклавно-содовый процесс был внедрен в промышленность в послевоенные годы для переработки продуктов обогащения вольфрамовых руд ряда крупных месторождений [10—14]. Одновременно Н. Н. Масленицкий, П. М. Перлов в институте Механобр, С. И. Соболь в Гинцветмете, Б. П. Пентегов, М. К. Чукавин, Д. А. Малахов и другие авторы изучали физико-химические основы и способы совершенствования технологических приемов осуществления процесса. Так, в институте «Механобр» была разработана и успешно внедрена в промышленность технология выделения молибдена из вольфрамовых растворов после автоклавного выщелачивания молибденсодержащих шеелитовых концентратов растворами соды, обеспечившая комплексное извлечение вольфрама и молибдена в кондиционные продукты [6, с. 42—54].

Шеелитовые руды занимают основное положение в общем балансе источников получения вольфрама в СССР, поэтому первоначально автоклавно-содовое выщелачивание использовали для переработки продуктов обогащения именно этого вида сырья. Хотя приложимость подобной технологии ко всем видам вольфрамового сырья, включая вольфрамитовое, была отмечена автором еще с самого начала изучения процесса [7], это положение получило достаточное подтверждение лишь в послевоенные годы [15, 16]. В то же время некоторые существенные особенности выщелачивания вольфрамитовых продуктов заставили провести дополнительные исследования в этой области [16, 17].

Автоклавно-содовый процесс разложения шеелитовых концентратов основан на взаимодействии раствора соды с вольфраматом кальция по реакции

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2WO_4 + CaCO_3. \qquad (28)$$

Константа равновесия этой реакции и скорость ее протекания резко изменяются в зависимости от температуры. При температуре 100° С скорость течения этой реакции незначительна; она заметно не повышается и с увеличением избытка соды. При повышенной температуре (200° С) реакция протекает с достаточной скоростью, и извлечение вольфрама в раствор значительно повышается.

При разложении вольфрамита в отличие от шеелита существенное значение имеют вторичные процессы гидролиза карбонатов желез и марганца, получающихся в результате основной реакции, и взаимо действия выделяющейся углекислоты с карбонат-ионами с образова нием в растворе ионов гидрокарбоната [18].

При достаточной продолжительности выщелачивания извлечение вольфрама из шеелитовых или вольфрамитовых продуктов в содовый раствор зависит от температуры процесса и от избытка соды — та называемого содового эквивалента (молекулярное отношение исход ных количеств соды и трехокиси вольфрама). В табл. 9 приведены показатели автоклавного выщелачивания шеелитовых продуктов крупностью —0,053 *мм* [7] и вольфрамитового концентрата круп ностью —0,074 *мм*, полученные при 2-*ч* выщелачивании и отноше нии ж : т = 2,5 : 1.

По данным табл. 9 видно, что для шеелитовых продуктов высоко извлечение вольфрама достигается при температурах не ниже 225° С и содовом эквиваленте, не меньшем 3. Для вольфрамитовых концен тратов извлечение ниже и для получения удовлетворительных пока зателей требуются более высокие температуры и большие расходы соды.

Таблица

Извлечение вольфрама в раствор в зависимости от температуры и содового эквивалента

Исходный материал	Молекулярное отношение $Na_2CO_3 : WO_3$	Извлечение W, %, при температуре, °С					
		150	175	200	225	250	275
Шеелитовые продукты (9—10% WO_3)	1 : 1	33,8	37,5	41,5	46,7	45,9	—
	2 : 1	29,1	43,3	60,2	74,5	87,4	—
	3 : 1	43,7	76,2	90,1	98,4	98,5	—
	4 : 1	55,4	82,0	96,5	98,0	98,5	—
Вольфрамитовый концентрат (75% WO_3)	1 : 1	14,5	30,2	39,6	44,3	47,5	49,1
	3 : 1	30,0	49,8	69,4	83,6	88,9	91,3
	5 : 1	38,5	59,7	82,2	89,6	91,8	94,3
	10 : 1	43,7	64,4	86,1	95,3	96,1	97,0

Как установили И. Н. Масленицкий [7], Н. Н. Масленицкий и П. М. Перлов [19], Д. А. Малахов [6, с. 66—76], извлечение воль фрама как из шеелитовых, так и из вольфрамитовых продуктов зави сит также и от исходного содержания в них вольфрама (рис. 21). При прочих равных условиях и одинаковом содовом эквивалент продукты с более низким содержанием вольфрама дают пониженн извлечение его в раствор по сравнению с более богатым материало Это объясняется наличием в бедных продуктах большого количест пустой породы, связывающей часть соды. Достаточно высокое извл

чение вольфрама из бедных продуктов может быть достигнуто лишь за счет повышения содового эквивалента по сравнению с необходимым для извлечения вольфрама из богатых концентратов.

В итоге экспериментальных исследований было доказано, что автоклавно-содовый процесс переработки шеелитовых и вольфрами-

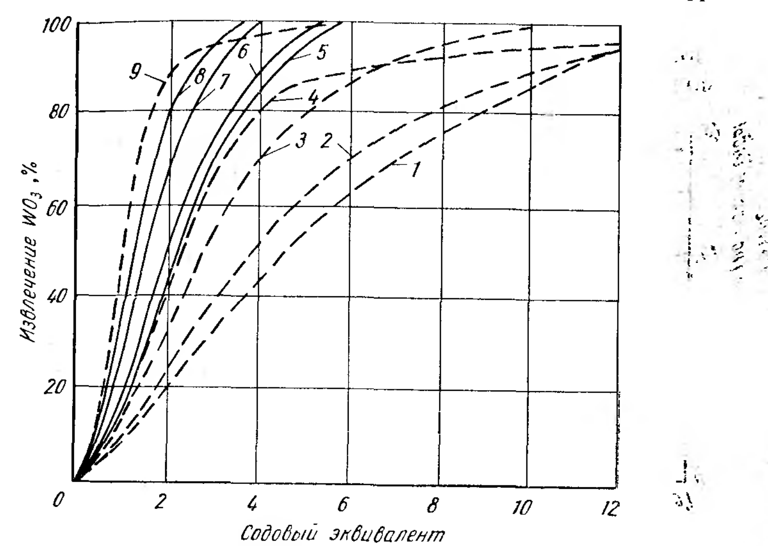


Рис. 21. Зависимость извлечения вольфрама из шеелитовых и вольфрамитовых продуктов от содового эквивалента, содержания в них вольфрама, температуры и времени выщелачивания:

——— шеелитовые продукты; — — — — вольфрамитовые продукты; *1* — 2,80% WO_3, 2 *ч*, 225° С; *2* — 5,20% WO_3, 4 *ч*, 195° С; *3* — 5,20% WO_3, 3 *ч*, 225° С; *4* — 9,20% WO_3, 2 *ч*, 195° С; *5* — 2,80 WO_3, 2 *ч*, 200° С; *6* — 5,60% WO_3, 2 *ч*, 200° С; 7 — 9,15% WO_3, 2 *ч*, 200° С; *8* — 19,85% WO_3. 2 *ч*, 200° С; *9* — 19,92% WO_3, 2 *ч*, 225° С

товых продуктов обогащения соответствующего рудного сырья может обеспечить высокое извлечение вольфрама в раствор. Однако применение высоких температур и больших расходов соды является обязательным условием достижения высоких технологических показателей.

Реакции взаимодействия растворов соды с вольфрамовыми минералами

Исследования Н. Н. Масленицкого [19; 6, с. 42—54], П. М. Перлова [11, 18], С. И. Соболя [20; 6, с. 132—144], В. М. Попрукайло [6, с. 58—66], Д. А. Малахова [6, с. 66—76] были посвящены выяснению причин, обусловливающих отмеченную необходимость применения избыточных количеств соды при автоклавном выщелачивании шеелитовых и вольфрамитовых продуктов для достижения достаточно высоких извлечений вольфрама. Были изучены условия течения химических реакций взаимодействия растворов соды с вольфраматами кальция, марганца и железа в широком интервале температур — от 150 до 300° С.

Эффективность использования соды зависит от первоначально взятого избытка ее по отношению к эквимолярному количеству для реакций

$$MeWO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows MeCO_3 + Na_2WO_4, \quad (29)$$

где *Me* обозначает Ca, Fe или Mn.

С увеличением избытка соды повышается извлечение вольфрама, но одновременно снижается эффективность ее использования, которую можно определить, например, по количеству вольфрамата, разлагаемого одной частью по массе соды. Этот вывод подтверждают результаты опытов выщелачивания растворами соды предварительно прокаленного при 800° С искусственного вольфрамата кальция крупностью 100% — 0,074 *мм* [19]. Опыты проводили при различных содовых эквивалентах при температурах 200, 225, 250° С и отношении ж : т = 20 : 1 (рис. 22).

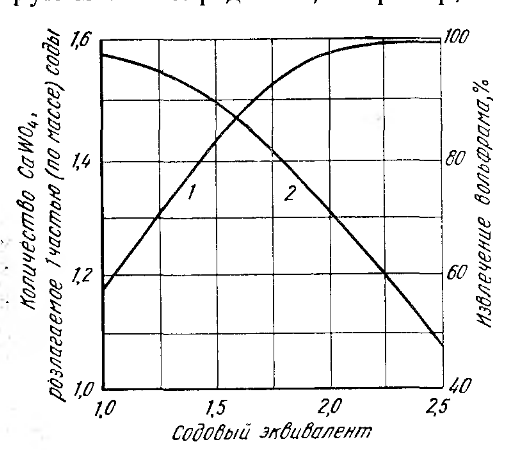


Рис. 22. Зависимость эффективности использования соды и извлечения вольфрама от содового эквивалента при продолжительности выщелачивания 2 *ч* при 200° С:

1 — извлечение вольфрама; *2* — масса вольфрамата кальция, разлагаемая одной частью массы соды

При 225° С процесс разложения вольфрамата кальция протекает более интенсивно, чем при 200° С. Возрастает извлечение и скорость реакции при прочих равных условиях. При 250° С извлечение вольфрама в раствор еще повышается, однако одновременно также значительно возрастает и расход соды. Дальнейший подъем температуры до 275—300° С не улучшает результатов выщелачивания вольфрамата кальция.

В результате реакций разложения вольфрамовых минералов растворами соды одновременно с переходом вольфрама в раствор образуются нерастворимые соединения (карбонаты или продукты их гидролиза). Разложение шеелита протекает по реакции

$$CaWO_4\,(тв.) + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_3\,(тв.) + WO_4^{2-}. \quad (30)$$

Константа равновесия реакции (30) может быть выражена уравнением

$$K_a = \frac{a_{WO_4^{2-}}}{a_{CO_3^{2-}}}, \quad (31)$$

где $a_{WO_4^{2-}}$ и $a_{CO_3^{2-}}$ — активности соответственно ионов WO_4^{2-} и CO_3^{2-} в равновесном растворе.

Экспериментально анализом раствора можно определить равновесные концентрации вольфрамат- и карбонат-ионов, связанные с их активностями соотношениями:

$$a_{WO_4^{2-}} = c_{WO_4^{2-}} \gamma_{WO_4^{2-}} \quad (32)$$

и

$$a_{CO_3^{2-}} = c_{CO_3^{2-}} \gamma_{CO_3^{2-}}, \quad (33)$$

где $\gamma_{WO_4^{2-}}$ и $\gamma_{CO_3^{2-}}$ — коэффициенты активности;

$c_{WO_4^{2-}}$ и $c_{CO_3^{2-}}$ — молярные концентрации ионов WO_4^{2-} и CO_3^{2-} в равновесном растворе.

Непосредственно из опыта определяется величина

$$K_c = \frac{c_{WO_4^{2-}}}{c_{CO_3^{2-}}}, \quad (34)$$

отличающаяся от константы равновесия переменным множителем $\gamma_{WO_4^{2-}}/\gamma_{CO_3^{2-}}$, т. е.

$$K_a = \frac{\gamma_{WO_4^{2-}} \cdot c_{WO_4^{2-}}}{\gamma_{CO_3^{2-}} \cdot c_{CO_3^{2-}}} = \frac{\gamma_{WO_4^{2-}}}{\gamma_{CO_3^{2-}}} K_c. \quad (35)$$

Значения коэффициентов активности зависят от ионного состава раствора, который при заданной постоянной температуре в свою очередь определяется начальной концентрацией и взятым избытком раствора соды, содержанием вольфрама в обрабатываемом продукте и т. д. Для реальных растворов от выщелачивания шеелита значения коэффициентов активности не определены; для сильно разбавленных растворов они могут быть приняты близкими к единице или же вычислены по известным формулам, выражающим коэффициенты активности через ионную силу раствора. В этих случаях величина K_c близка по своему значению к константе равновесия K_a.

Величины отношения равновесных концентраций вольфрамат- и карбонат-ионов K_c извлечения вольфрама в раствор и содового эквивалента функционально связаны друг с другом.

Величину K_c можно выразить:

$$K_c = \frac{N_в V}{N_c V} = \frac{N_в}{N_c},$$

где N_c — число молей CO_3^{2-} в равновесном растворе;

$N_в$ — число молей WO_4^{2-} в равновесном растворе;

V — объем раствора.

Число молей разложенного вольфрамата кальция равно числу молей затраченной соды, т. е.

$$N_в = N_c^0 - N_c,$$

где N_c^0 — число молей соды в исходном растворе.

Отсюда:

$$K_c = \frac{N_c^0 - N_c}{N_c} = \frac{N_c^0}{N_c} - 1$$

и

$$K_c + 1 = \frac{N_c^0}{N_c}.$$

Содовый эквивалент θ равен

$$\theta = \frac{N_c^0}{N_в^0},$$

где $N_в^0$ — число молей $CaWO_4$ в исходной твердой фазе.

Извлечение вольфрама в раствор ε в долях от исходного его содержания составляет

$$\varepsilon = \frac{N_c}{N_в^0}.$$

Разделим эти равенства друг на друга:

$$\theta = \varepsilon \frac{N_c^0}{N_в} = \varepsilon \frac{N_c^0}{N_c^0 - N_c}.$$

Разделив далее числитель и знаменатель этой дроби на N_c, получим:

$$\theta = \varepsilon \frac{N_c^0/N_c}{\frac{N_c^0}{N_c} - 1}.$$

Подставив вместо $\frac{N_c^0}{N_c}$ и $\left(\frac{N_c^0}{N_c} - 1\right)$ их значения, выраженные через K_c, окончательно получаем

$$\theta = \varepsilon \frac{K_c + 1}{K_c}. \qquad (36)$$

На рис. 23 эта зависимость изображена графически (в логарифмическом масштабе) для широкого интервала значений K_c от 10 до 0,01 при нескольких заданных значениях ε. При значениях $K_c > 10$ величина θ практически не изменяется; при $K_c < 0{,}01$ значения θ настолько велики (свыше 100), что также практического интереса не представляют.

Как видно по данным рис. 23, для высоких извлечений вольфрама в раствор необходимо применять тем больший избыток соды, чем ниже значения величины K_c.

Изучая взаимодействие шеелита с растворами соды, Зеликман [2] нашел, что при 90° С константа равновесия этой реакции, выраженная в форме отношения весовых концентраций соды к вольфрамату

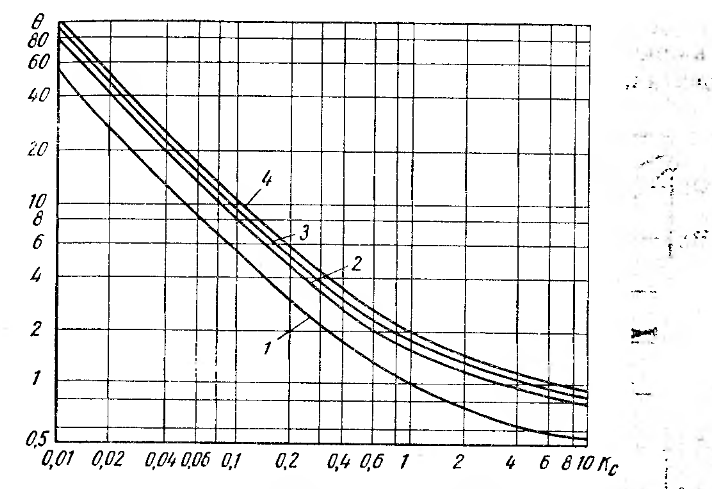


Рис. 23. Зависимость величины содового эквивалента θ, необходимого для обеспечения заданного извлечения вольфрама в раствор ε, от отношения молярных концентраций $c_{WO_4^{2-}}/c_{CO_3^{2-}}$ в равновесном растворе K_c:

1 — ε = 50%; 2 — ε = 80%; 3 — ε = 90%; 4 — ε = 100%

натрия, равняется 0,78. Заменив весовые концентрации молярными и взяв обратную величину этого отношения, получим следующее значение K_c:

$$K_c = \frac{1}{0{,}78 \frac{293{,}91}{106{,}00}} = 0{,}462,$$

где 106,00 — молекулярная масса соды, а 293,91 — молекулярная масса вольфрамата натрия. При найденном значении K_c для обеспечения полноты извлечения вольфрама необходимый избыток соды составляет около 3,2 эквимолярного ее количества. Полученная величина, однако, вызывает известные сомнения, поскольку K_c не строго постоянная величина и изменяется в зависимости от ионной силы раствора. Последняя возрастает с увеличением содового эквивалента. Зависимость K_c от величины содового эквивалента наглядно подтверждается результатами работы П. М. Перлова [1],

[1] Перлов П. М. Изучение взаимодействия вольфрамата кальция с растворами соды при автоклавном процессе с целью сокращения расхода соды. Диссертация. Ленинградский горный институт имени Г. В. Плеханова, Ленинград, 1955.

5*

определявшего равновесные отношения концентраций вольфрамат- и карбонат-ионов при повышенных температурах. Результаты этих определений приведены в табл. 10.

Таблица 10

Значения величин K_c и ε в зависимости от температуры и содового эквивалента

Температура °C	Содовый эквивалент θ	Извлечение вольфрама, доли единицы ε	Отношение молярных концентраций $K_c = c_{WO_4^{2-}}/c_{CO_3^{2-}}$ в равновесном растворе
175	1,0	0,547	1,21
200	1,0	0,586	1,45
	1,5	0,829	1,19
	2,0	0,979	0,96
	2,5	0,994	0,67
225	0,75	0,459	1,56
	1,0	0,608	1,56
	1,5	0,899	1,49
	2,0	0,995	0,99
250	1,0	0,634	1,85
	1,5	0,923	1,61
	2,0	0,984	0,97

Как видно по данным табл. 10, величины K_c меняются с изменением содового эквивалента, значительно понижаясь по мере его увеличения. Значения величин K_c для разных температур сильнее различаются при относительно меньших значениях содовых эквивалентов; при возрастании последних температурный градиент величин K_c несколько сглаживается. Температурная зависимость этих величин, относящихся к содовому эквиваленту, равному единице, приведена на рис. 24. Для сравнения там же показана величина K_c, полученная Зеликманом при 90° С. Полученные значения K_c изменяются приблизительно линейно с ростом температуры. Для температур от 175 до 250° С П. М. Перловым предложено уравнение, связывающее $\lg K_c$ с абсолютной температурой:

$$\lg K_c = -\frac{531}{T} + 1{,}273, \tag{37}$$

где T — абсолютная температура, °К.

Это уравнение, по данным эксперимента, относится только к условным значениям константы K_c при $\theta = 1$ и справедливо только в пределах указанного температурного интервала; как при более высоких,

так и при более низких температурах зависимость между $\lg K_c$ и T^{-1} не выражается линейной функцией.

На рис. 24 наглядно показано, что наибольшее извлечение вольфрама, достижимое при содовом эквиваленте, равном единице, явно неудовлетворительно. Там же приведена величина содового эквивалента θ', минимально необходимая для полного извлечения вольфрама в равновесный раствор, условно вычисленная по значениям K_c (при $\theta = 1$ в предположении, что $K_c = \text{const}$). Так как в действительности K_c не сохраняет постоянства, а заметно понижается с ростом θ, необходимая величина содового эквивалента фактически будет еще выше указанных значений θ'.

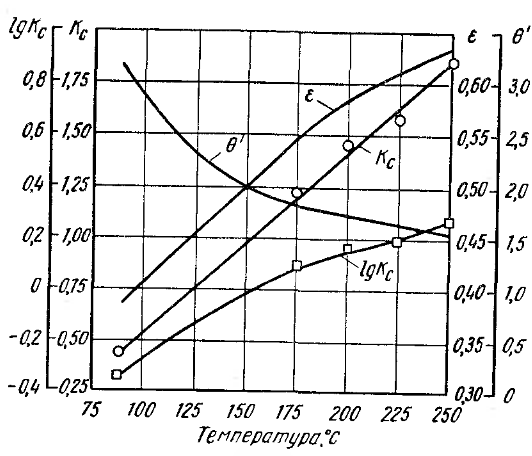


Рис. 24. Влияние температуры на равновесное отношение молярных концентраций K_c и извлечение вольфрама ε при содовом эквиваленте, равном единице

Следует подчеркнуть, что K_c, как отношение концентраций вольфрамат- и карбонат-ионов, может характеризовать равновесное состояние системы до тех пор, пока в ней имеется достаточный избыток твердой фазы вольфрамата кальция, т. е. пока конечные концентрации отвечают равновесным. Как только содовый эквивалент достигнет величин, обеспечивающих полноту разложения вольфрамата кальция, отношение $c_{WO_4^{2-}} : c_{CO_3^{2-}} = K_c$ будет закономерно убывать в соответствии с простым разбавлением раствора выщелачивания раствором соды. Практически вследствие пониженной реакционной способности последних остаточных количеств вольфрамата кальция этот предел наступает даже несколько ранее достижения полного перехода вольфрама в раствор.

В самом деле, имея в виду, что извлечение вольфрама $\varepsilon \leqslant 1$, из ранее приведенного уравнения (36) получаем, что (пока K_c выражает равновесные отношения концентраций)

$$\theta \leqslant \frac{K_c + 1}{K_c}.$$

Далее, сохраняя прежние обозначения, можно представить извлечения вольфрама как

$$\varepsilon = \frac{c_{WO_4^{2-}} V}{N_B^0}, \tag{38}$$

но

$$\varepsilon = \frac{\theta K_c}{K_c + 1}. \qquad (39)$$

Отсюда следует, что

$$c_{WO_4^{2-}} = \frac{N_в^0 \theta}{V} \cdot \frac{K_c}{K_c + 1} \qquad (40)$$

и

$$c_{CO_3^{2-}} = \frac{c_{WO_4^{2-}}}{K_c} = \frac{N_в^0 \theta}{V} \cdot \frac{1}{K_c + 1}. \qquad (41)$$

Когда $\varepsilon = 1$:

$$\theta = \frac{K_c + 1}{K_c},$$

т. е. молярная концентрация

$$c_{WO_4^{2-}} = \frac{N_в^0}{V}.$$

Таким образом, $c_{WO_4^{2-}}$ или сохраняет постоянную величину, если $V = \text{const}$ (возрастание θ достигается повышением начальной концентрации соды), или же уменьшается обратно пропорционально (если увеличение θ получается при повышении исходного объема раствора V при $c_{CO_3^{2-}} = \text{const}$).

Аналогично получаем, что при значении $\theta = (K_c + 1)/K_c$ конечная концентрация соды будет равна

$$c_{CO_3^{2-}} = \frac{N_в^0}{V} \cdot \frac{1}{K_c} = \frac{N_в^0}{V}(\theta - 1)$$

или

$$c_{CO_3^{2-}} = \frac{N_в^0}{V}\theta - \frac{N_в^0}{V}. \qquad (42)$$

При дальнейшем возрастании θ полученная величина $c_{CO_3^{2-}}$ (конечная концентрация карбонат-ионов) растет пропорционально θ (если повышение θ достигается в результате увеличения исходной концентрации соды при $V = \text{const}$) или же сохраняет постоянную величину (если возрастание θ достигается увеличением исходного объема раствора соды при неизменной концентрации $c^0_{CO_3^{2-}} = \text{const}$).

В обоих случаях отношение $c_{WO_4^{2-}}/c_{CO_3^{2-}}$ будет уменьшаться обратно пропорционально возрастанию величины θ и вычисленные таким способом численные значения $c_{WO_4^{2-}}/c_{CO_3^{2-}}$ будут закономерно падать.

На рис. 25 наглядно видно, что для значений θ, равных 2 и выше, величина экспериментально найденных П. М. Перловым[1] значений K_c практически полностью определяется избыточной концентрацией соды (точки экспериментальных значений K_c лежат на расчетной кривой). Однако для значений $\theta = 1{,}5$ полученные величины K_c ниже ожидаемых расчетных. Отсюда следует, что наблюдаемое снижение величин K_c по мере роста θ, помимо отклонений от состояния равновесия, вызванного полным израсходованием твердой фазы $CaWO_4$, по-видимому, обусловлено различиями в изменениях коэффициентов активности вольфрамат- и карбонат-ионов при повышении содового эквивалента (т. е. ионной силы раствора), по крайней мере, для величин θ, не слишком превышающих единицу. Другое возможное объяснение — это высказанное П. М. Перловым предположение о решающей роли тормозящего влияния пленок образующегося карбоната кальция на достижение точки равновесного состояния. Это предположение будет рассмотрено ниже.

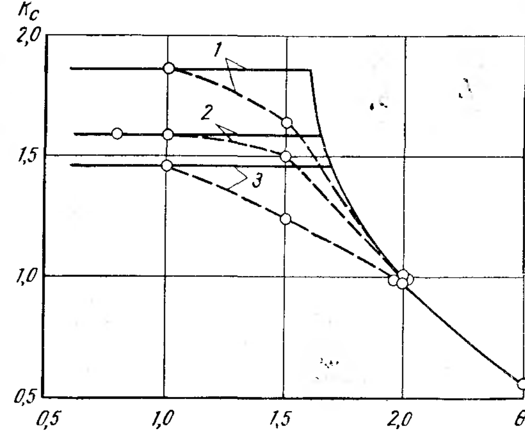


Рис. 25. Зависимость расчетных и экспериментальных величин K_c от содового эквивалента θ при извлечении вольфрама в раствор $\varepsilon = 1$:
——— расчетные значения K_c; — — — — экспериментальные значения K_c;
1 — при 250° С; 2 — при 225° С; 3 — при 200° С

По данным П. М. Перлова, тепловой эффект реакции разложения вольфрамата кальция раствором соды при стандартной температуре 298° К равен 10,2 *кдж/моль* (2430 *кал/моль*), а величина изменения свободной энергии реакции в зависимости от температуры может быть выражена уравнением

$$\Delta F = -2430 - 0{,}4T. \qquad (43)$$

Отрицательная величина изменения свободной энергии реакции и увеличение абсолютного значения ее с повышением температуры процесса указывают, что нагревание раствора смещает равновесие в сторону разложения шеелита и перехода вольфрама в раствор. Однако численные значения рассматриваемых величин можно расценивать лишь как сугубо ориентировочные, поскольку они были вычислены исходя из экспериментально установленных отношений концентраций, а не действительных констант равновесия. В той же работе П. М. Перлова сделана попытка определения констант равновесия на основе данных о растворимости карбоната и вольфрамата

[1] См. ссылку на с. 67.

кальция. Рассматривая реакцию разложения вольфрамата кальция раствором соды, протекающую по уравнению (33) с участием двух труднорастворимых соединений $CaWO_4$ и $CaCO_3$, автор для расчета константы равновесия воспользовался выражениями произведений растворимости $CaCO_3$ и $CaWO_4$:

$$Пр_{CaWO_4} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{WO_4^{2-}}; \quad (44)$$

$$Пр_{CaCO_3} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}, \quad (45)$$

где $a_{Ca^{2+}}$, $a_{WO_4^{2-}}$, $a_{CO_3^{2-}}$ — активности соответственно ионов кальция, вольфрамат- и карбонат-ионов;

$Пр_{CaWO_4}$ и $Пр_{CaCO_3}$ — произведения растворимости вольфрамата и карбоната кальция.

Разделив первое равенство на второе и принимая во внимание уравнение (31), получаем:

$$\frac{Пр_{CaWO_4}}{Пр_{CaCO_3}} = \frac{a_{WO_4^{2-}}}{a_{CO_3^{2-}}} = K_a, \quad (46)$$

т. е. величину константы равновесия.

Таблица 11

Величина константы равновесия, определенная различными методами

Температура, °C	Величина константы	
	метод произведений растворимости	метод равновесных отношений WO_4^{2-}/CO_3^{2-} с учетом гидролиза соды
175	1,75	1,6
200	6,0	3,5
218	7,1	—
225	—	7,5

В Ленинградском горном институте были проведены исследования по определению величины константы равновесия растворения шеелита в содовых растворах данным методом[1]. Величину константы равновесия определяли по отношению произведений растворимостей. Для этого опытным путем была найдена величина произведения растворимости для природного шеелита в интервале температур от 95 до 218° С.

Одновременно была исследована величина константы равновесия по отношению равновесных концентраций вольфрамат- и карбонат-ионов в разбавленных растворах с учетом гидролиза карбонат-ионов.

Полученные значения константы равновесия представлены в табл. 11.

Величины константы равновесия, определенные двумя методами, совпадают удовлетворительно. Полученные значения константы равновесия свидетельствуют о том, что для растворения шеелита требуется избыток соды. Однако полученные значения константы равновесия по абсолютной величине больше, чем величина K_c, определенная по отношению концентраций вольфрамат- и карбонат-ионов. Это можно объяснить различием температурных изменений коэффициентов активности карбонат- и вольфрамат-ионов.

[1] Беликов В. В. Исследование кинетики автоклавного выщелачивания шеелита и изыскание путей снижения расхода соды. Диссертация, Ленинградский горный институт имени Г. В. Плеханова, Ленинград, 1965.

Автоклавно-содовый процесс извлечения вольфрама из вольфрамита протекает сложнее по сравнению с разложением шеелита в аналогичных условиях. Как было уже указано, процесс разложения вольфрамита сопровождается побочными реакциями гидролиза карбонатов марганца и железа и образованием гидрокарбоната в результате взаимодействия углекислого газа с раствором соды.

В ионной форме основные протекающие реакции и соответствующие им константы равновесия схематически могут быть изображены следующими равенствами:

$$MeWO_4\,(тв.) + CO_3^{2-}\,(р.) \rightleftarrows MeCO_3\,(тв.) + WO_4^{2-}\,(р.);$$

$$K_1 = \frac{a_{WO_4^{2-}}}{a_{CO_3^{2-}}}; \quad (47)$$

$$MeCO_3\,(тв.) + H_2O\,(р.) \rightleftarrows Me\,(OH)_2\,(тв.) + CO_2\,(г.), \quad (48)$$

$$K_2 = \frac{f_{CO_2}}{a_{H_2O}},$$

где f_{CO_2}* — летучесть (фугитивность) углекислого газа;

$$CO_2\,(г.) + CO_3^{2-}\,(р.) + H_2O\,(р.) \rightleftarrows 2HCO_3^-\,(р.);$$

$$K_3 = \frac{a^2_{HCO_3^-}}{f_{CO_2} \cdot a_{CO_3^{2-}} \cdot a_{H_2O}}. \quad (49)$$

Здесь в уравнениях реакций *Me* символизирует двухвалентные катионы железа или марганца; K_1, K_2 и K_3 — константы равновесия рассматриваемых реакций.

Гидролиз карбонатов железа и марганца, образующихся в результате основной реакции разложения вольфрамита, протекает неполностью [17]; известная доля их остается не гидролизованной, а продукты гидролиза представлены не только гидроокислами этих металлов, но и основными солями непостоянного состава $MeCO_3 \cdot xMe(OH)_2$. Часть получающейся в результате гидролиза углекислоты связывается с содовым раствором в гидрокарбонат. Образование последнего находится в прямой зависимости от парциального давления углекислого газа, развивающегося в газовой фазе в результате гидролитического разложения карбонатов. Кроме того, углекислота может получаться и при взаимодействии соды с минералами пустой

* $f_{CO_2} = \gamma_{CO_2} \cdot p_{CO_2}$,

где γ_{CO_2} — коэффициент летучести;

p_{CO_2} — парциальное давление CO_2 в газовой фазе.

породы, что также ведет к увеличению в растворе концентрации гидрокарбонат-иона.

Тепловой эффект реакции взаимодействия углекислого газа с содой положителен и равен 20,9 *кдж/моль* (5 *ккал/моль**). Понижение температуры сдвигает равновесие этой реакции в сторону образования гидрокарбоната, а повышение температуры — в сторону выделения углекислоты из раствора.

Образование гидрокарбоната — явление нежелательное вследствие эквивалентного уменьшения количества соды в растворе и вызываемого этим снижения извлечения вольфрама, во избежание чего приходится увеличивать содовый эквивалент. Не в меньшей степени образование гидрокарбоната отрицательно сказывается и на кинетике процесса выщелачивания.

Кинетика процессов автоклавно-содового выщелачивания вольфрамовых продуктов

Взаимодействие растворов соды с вольфрамовыми минералами, как уже указывалось, осложняется образованием труднорастворимых продуктов реакции. Последние, осаждаясь на границе раздела твердой и жидкой фазы, в известных условиях могут привести к заметному замедлению или даже к полному прекращению процесса. Многие исследователи отмечали влияние образования на реагирующей минеральной поверхности пленок труднорастворимых соединений (карбонатов, гидроокислов) на течение автоклавно-содового процесса [14, 19]. Для оценки этого влияния в табл. 12 приведены результаты опытов, поставленных в Ленинградском горном институте В. В. Беликовым и И. Н. Масленицким [21], по растворению в автоклаве пластинок, приготовленных из штуфного образца чистого шеелита, при обработке их раствором соды.

Таблица 12

Результаты выщелачивания пластинок шеелита раствором соды при разных температурах

Время, *ч*	Концентрация WO_3, *г/л*, при температурах, °C			
	150	175	200	225
0,5	0,017	0,058	0,15	0,38
1,0	0,035	0,114	0,32	0,81
1,5	0,050	0,170	0,51	1,14
2,0	0,068	0,228	0,69	1,57
2,5	0,085	0,298	0,89	2,01

Площадь поверхности пластинки, тщательно отшлифованной, вычисляли по результатам микрометрических измерений. Толщину образующейся поверхностной пленки рассчитывали по количеству перешедшего в раствор вольфрама, а по окончании каждого опыта растворения непосредственно измеряли также и под микроскопом.

* Малахов Д. А. Химико-металлургические исследования по переработке коллективных вольфрамитовых продуктов и металлических вольфрамсодержащих отходов. Диссертация, Всесоюзный институт минерального сырья, Москва, 1959.

Начальная концентрация соды 25 *г/л* даже при наибольшем, наблюдаемом в опытах переходе вольфрама в раствор понижалась не более чем до 24 *г/л*, т. е. практически оставалась постоянной. Конечные концентрации вольфрама были далеки от равновесных. Величина поверхности твердой фазы сохранялась постоянной. Поэтому изменения скорости процесса можно было ожидать лишь в результате влияния непрерывно утолщающейся по мере течения процесса поверхностной пленки, диффузия сквозь которую растворенных веществ все более затрудняется. Однако, как видно по данным табл. 12, скорость перехода вольфрама в раствор остается постоянной, что свидетельствует об отсутствии замедляющего действия пленки в условиях опытов. Это наглядно подтверждается данными рис. 26, показывающими неизменность удельной скорости растворения при возрастанции толщины пленки примерно до 100—130 *мкм*.

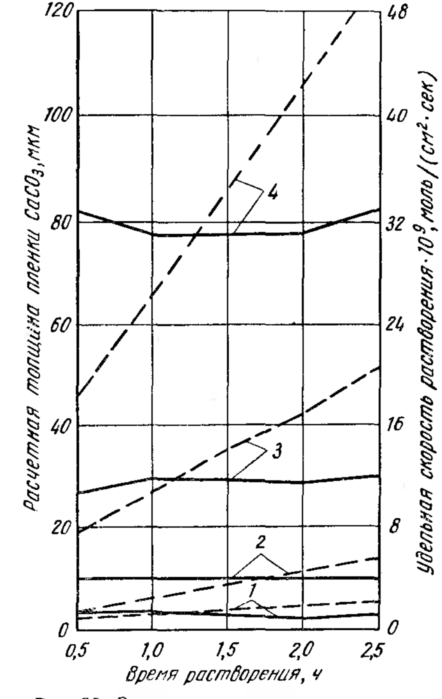


Рис. 26. Зависимость толщины пленки карбоната кальция и удельной скорости растворения вольфрама от продолжительности выщелачивания шеелитовых пластинок раствором соды:

——— удельная скорость растворения; — — — — толщина пленки карбоната кальция;
1 — 150° C; *2* — 175° C; *3* — 200° C; *4* — 225° C

Отсутствие заметного замедляющего эффекта при образовании пленки толщиной в указанных пределах объясняется пористым ее строением. Действительно, сопоставление толщины пленки карбоната кальция, полученной расчетом по количеству растворенного вольфрама, с фактически найденной с помощью микроскопических измерений показывает, что пористость пленки на шеелитовых пластинках в различных условиях автоклавно-содового выщелачивания колеблется в пределах от 20 до 35%:

Толщина пленки, *мкм*:										
расчетная . .	5,0	14,3	27	30	32	36,5	37	38	51,3	127,7
экспериментальная . .	8,0	18	40	48	46	48	54	52	72	160
Пористость, % . .	37,5	20,6	32,5	27,5	30,0	24,0	31,5	26,9	28,8	20,2

При указанной пористости тормозящее влияние пленки начинает сказываться, лишь когда толщина ее достигает примерно 100—130 *мкм*. Это подтверждают результаты удлиненного опыта выщелачивания шеелитовой пластинки при температуре 200° C и кон-

центрации соды 150 *г/л*. В течение первых 2 *ч* удельная скорость растворения сохранялась постоянной, колеблясь в пределах (350—360) × $\times$ 10^{-10} *моль/(см^2·сек)*, причем пленка карбоната кальция достигла толщины 108 *мкм* (по расчету). Дальнейшее затягивание процесса привело к снижению удельной скорости растворения через 3 *ч* от начала опыта до $141 \cdot 10^{-10}$ и через 4 *ч* — до $55{,}5 \cdot 10^{-10}$ *моль/(см^2·сек)*. Толщина пленки при этом увеличилась до 200 *мкм* при непосредственном измерении (до 142 *мкм* по расчету), т. е. пористость ее ока-

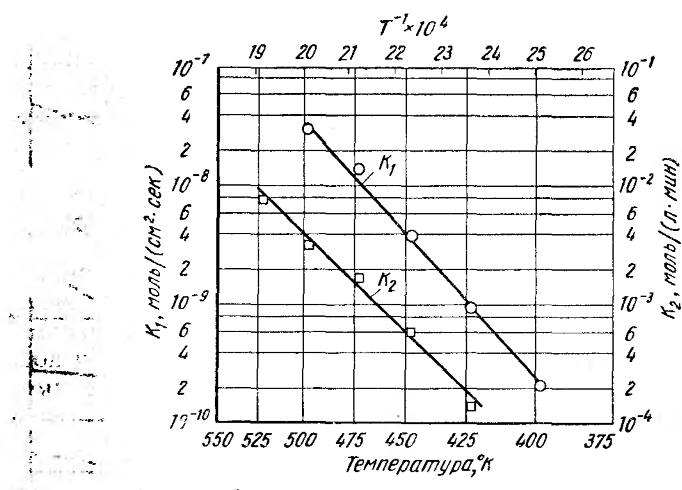


Рис. 27. Зависимость константы скорости растворения шеелита от температуры:

K_1 — удельная скорость растворения пластинок шеелита; K_2 — эмпирическая константа скорости растворения дробления шеелита (класс крупности —0,250+0,149 *мм*)

залась равной 29%. Таким образом, при примерно неизменной пористости рост толщины пленки свыше 100—130 *мкм* вызывает все большее торможение реакции.

На рис. 27 показана установленная в опытах зависимость удельной скорости растворения от температуры для начальных периодов процесса, характеризующихся постоянством скорости реакции. На этом же рисунке для сравнения приведена аналогичная зависимость, полученная при растворении продукта дробления и классификации шеелита крупностью —0,25 + 0,148 *мм*. Результаты опытов растворения этого материала при разных температурах представлены в табл. 13. Вычисленная на основе найденной зависимости условной константы скорости растворения от температуры величина энергии активации получилась равной около 92 *кдж/моль* (22 *ккал/моль*) при растворении пластинок и около 75 *кдж/моль* (18 *ккал/моль*) при растворении классифицированного материала. Это свидетельствует о течении реакции в кинетическом режиме, когда определяет кинетику процесса скорость химического взаимодействия на границе раздела фаз.

На кинетику разложения вольфрамита сильное влияние оказывают реакции гидролиза карбонатов железа и марганца. Для обеспечения достаточной скорости реакции необходимо применять более высокие температуры и большой избыток соды по сравнению с растворением шеелита.

Влияние температуры на скорость разложения вольфрамита в интервале от 150 до 225° С* представлено в табл. 14, из которой видно, что скорость разложения вольфрамита растворами соды, так же как и шеелита, резко возрастает с повышением температуры.

Таблица 13

Результаты выщелачивания дробленого шеелита (класс —0,250 + 0,149 *мм*) раствором соды при разных температурах

Время, *мин*	Концентрация WO_3, *г/л*, при температурах, °С				
	150	175	200	225	250
5	0,16	0,68	1,38	3,32	4,13
10	0,30	1,35	2,64	5,18	6,30
15	0,44	1,95	3,84	6,92	8,2
20	0,64	2,57	4,82	—	—
25	0,76	3,25	5,73	—	—
30	0,88	3,78	—	—	—

Таблица 14

Влияние температуры на кинетику разложения вольфрамита с содержанием 76,68% WO_3 при концентрации соды 50 *г/л* и отношении т : ж = 1 : 30

Время *мин*	Растворилось WO_3, *мг/см^2*, при температурах, °С			
	150	175	200	225
30	0,02	0,15	0,39	0,81
60	0,12	0,34	0,68	1,14
90	0,17	0,51	0,98	1,48
120	0,25	0,72	1,27	1,84

Установленные на основе аналогичных опытов величины энергии активации для двух разных образцов вольфрамита оказались равными 48,44 *кдж/моль* (11570 *кал/моль*) и 35,525 *кдж/моль* (8485 *кал/моль*) [16]. Причины такой значительной разницы автором не выяснены.

Влияние избытка соды на разложение вольфрамита изучали Д. А. Малахов, П. М. Перлов, Н. Н. Масленицкий [17—19]. Общие итоги этих работ указаны выше в табл. 9 и на рис. 21. Опыты, поставленные при температуре 200° С, постоянном отношении ж : т = = 30 : 1, постоянном содовом эквиваленте, равном 3,9, показали, что скорость растворения вольфрамита, содержавшего 76,68% WO_3, возрастает с $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ *моль/(см^2·ч)* при 10 *г/л* Na_2CO_3 до 3,6 × × 10^{-6} *моль/(см^2·ч)* при 50 *г/л* Na_2CO_3 и до $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ *моль/(см^2·ч)* при 100 *г/л* Na_2CO_3.

При проведении опытов с постоянным избытком соды, но при различной концентрации ее наблюдали известное снижение удельной скорости разложения вольфрамита с понижением концентрации соды. Это можно объяснить некоторым снижением скорости растворения при переходе к сильно разбавленным пульпам.

Опыты по выяснению влияния предварительного обжига вольфрамита на скорость его разложения показали, что окислительный обжиг

* См. ссылку на с. 74

увеличивает скорость разложения. Положительное влияние обжиг можно объяснить разрыхлением минерала при окислении и увеличением его активной поверхности. Однако введение в схему обработк концентратов дополнительной операции обжига нерациональн Поэтому были предприняты попытки замены обжига добавкой в авто клав окислителей. Из числа последних практическое значение може иметь применение кислорода (воздуха), позволяющее увеличит скорость разложения вольфрамита (рис. 28). Так, при 175° С и пар циальном давлении кислород 0,2 *Мн/м²* (~2 *ат*) скорость реак ции увеличилась более чем в 3 раз по сравнению с разложением бе кислорода.

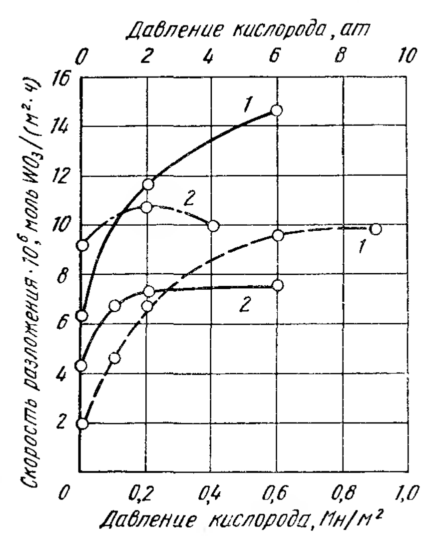


Рис. 28. Влияние давления кислорода на скорость разложения вольфрамита раствором соды:

——— 200° С; — — — — — 175° С; — · — · — 225° С;

1 и *2* — образцы штуфного вольфрамита с одинаковым содержанием WO_3 (~76,6%), но с различной структурой

Разложение вольфрамита в ав токлаве в присутствии кислород может быть описано следующим реакциями:

$$2FeWO_4 + 2Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 + xH_2O = 2Na_2WO_4 + Fe_2O_3xH_2O + 2CO_2; \quad (50$$

$$MnWO_4 + Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 + yH_2O = Na_2WO_4 + MnO_2 \cdot yH_2O + CO_2. \quad (51$$

В обеих реакциях растворени 1 *моля* минерала сопровождаетс выделением 1 *моля* углекислог газа, реагирующего с содой с обра зованием гидрокарбоната, так ж как и при отсутствии окислителя

Влияние кислорода на процесс разложения вольфрамита объ ясняется поверхностным разрушением его кристаллической решетк при окислении двухвалентных атомов железа и марганца кислоро дом, сорбирующимся на поверхности минерала, что приводит к обра зованию рыхлой пленки продуктов реакции. Механизм процесс можно представить состоящим из следующих пяти стадий [16]

1) растворение газообразного кислорода в жидкой среде (бы страя реакция):

$$O_2 \rightleftarrows O_{2\,ад};$$

2) адсорбция кислорода на поверхности вольфрамита и его дис социация (быстрая реакция):

$$O_{2\,ад} \rightleftarrows O + O;$$

3) окисление закиси железа и марганца на поверхности вольфрамита (медленная реакция):

$$2FeO + O = Fe_2O_3;$$

4) растворение вольфрамового ангидрида (быстрая реакция):

$$WO_3 + CO_3^{2-} \rightleftarrows WO_4^{2-} + CO_2;$$

5) растворение углекислоты в растворах соды (быстрая реакция):

$$CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O = 2HCO_3^-.$$

Кинетика процесса определяется наиболее медленной стадией окисления железа и марганца на поверхности вольфрамита.

Влияние крупности обрабатываемого материала, содержания в растворе вольфрамата, гидрокарбоната и гидроокиси натрия и плотности пульпы на выщелачивание вольфрамовых продуктов

Крупность обрабатываемого материала

Значение температуры, концентрации и количества соды для процесса выщелачивания в автоклаве шеелита и вольфрамита в общих чертах было рассмотрено выше. Из числа других факторов, определяющих результаты выщелачивания вольфрамовых продуктов, очень большое, если не решающее, значение имеет крупность обрабатываемого материала. Влияние размеров зерен шеелита на кинетику процесса было определено в опытах по выщелачиванию узких классов этого минерала раствором соды концентрацией 25 *г/л*, проведенных при 200° С (рис. 29). Установленные в итоге этих опытов величины скоростей растворения (для начальных периодов процесса) приведены ниже [21]:

Класс крупности *мм*	Скорость растворения, 10^3 *моль/л·мин*
—0,074	2,78
—0,105+0,074	2,16
—0,148+0,105	1,99
—0,250+0,148	1,175
—0,40+0,250	0,48

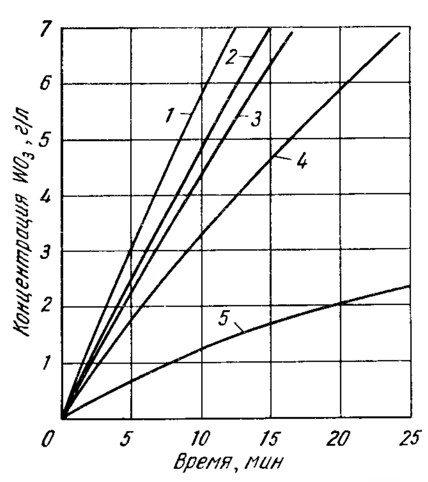


Рис. 29. Кинетика выщелачивания раствором соды при 200° С шеелита разной крупности: *1* — —0,074 *мм*; *2* — —0,105 + 0,074 *мм*; *3* — —0,148 + 0,105 *мм*; *4* — —0,250 + 0,148 *мм*; *5* — —0,40 + 0,250 *мм*

Опыты показывают, что в пределах точности эксперимента скорость растворения пропорциональна величине удельной поверхности классифицированного шеелита.

Опыты автоклавно-содового выщелачивания при 200° С в течени 2 *ч* узких классов шеелита, в том числе весьма тонких с размерам зерен до 2 *мкм*, выявили влияние крупности на извлечение вольфрам в раствор [1]. Результаты этих опытов, проведенных при отношени ж : т = 20 : 1 и содовом эквиваленте, равном 2, приведены ниже:

Классы крупности, *мм*	Извлечение вольфрама в раствор, %	Класс крупности, *мм*	Извлечение вольфрама в раствор, %
—0,002	95,54	—0,053+0,037	90,52
—0,005+0,002	95,72	—0,074+0,053	88,15
—0,010+0,005	96,64	—0,100+0,074	88,10
—0,020+0,010	94,17	—0,150+0,100	82,25
—0,037+0,020	93,44	—0,210+0,150	72,95

Данные опытов показывают, что извлечение вольфрама в раство закономерно возрастает с уменьшением крупности классов, т. е. по мере увеличения удельной поверхности обрабатываемого материала

Максимальной величины 96,64% извлечение вольфрама достигае для класса —10+5 *мкм*. Неполнота извлечения в крупных класса обусловлена недостаточностью заданного времени выщелачивани Некоторое снижение извлечения в двух самых тонких классах, по видимому, объясняется изменением в неблагоприятную сторон гидродинамических условий осуществления процесса, а именно переходом от «инерционного» к «гравитационному» режиму обтекания раствором твердых частиц.

Влияние крупности материала на извлечение вольфрама в раство при содовом выщелачивании вольфрамита, по данным опыто Д. А. Малахова, приведено ниже:

Класс крупности, *мм*	Извлечение вольфрама в раствор, %
—1+0,2	49,7
—0,2+0,12	56,8
—0,12+0,074	78,7
—0,074	85,0

Опыты проводили в следующих условиях: температура 225° С, продолжительность выщелачивания 2 *ч*, отношение ж : т = 2 : 1, содовый эквивалент 4.

Полученные результаты подтверждают необходимость тонкого измельчения материала для обеспечения высокого извлечения вольфрама.

Влияние содержания вольфрама в выщелачивающих растворах на скорость растворения и извлечение вольфрама

Для выяснения влияния течения обратной реакции вблизи равновесного состояния были проведены в Ленинградском горном институте опыты по обработке шеелитовых пластинок содовыми растворами разной концентрации, содержащими известные количества вольфрамата натрия [21].

[1] См. ссылку на с. 67.

Результаты этих опытов, проведенных в течение 1 *ч* при температуре 175° С, представлены на рис. 30. По данным опытов, присутствие вольфрама в исходном содовом растворе приводит к значительному замедлению реакции разложения шеелита, тем большему, чем ниже концентрация соды по сравнению с концентрацией вольфрамата натрия. Это наглядно видно на рис. 31, показывающем, что удельная скорость реакции изменяется примерно обратно пропорционально молярному отношению содержащихся в исходном растворе вольфрамата и соды.

Понятно, что констатированное снижение скорости растворения шеелита с увеличением относительного содержа-

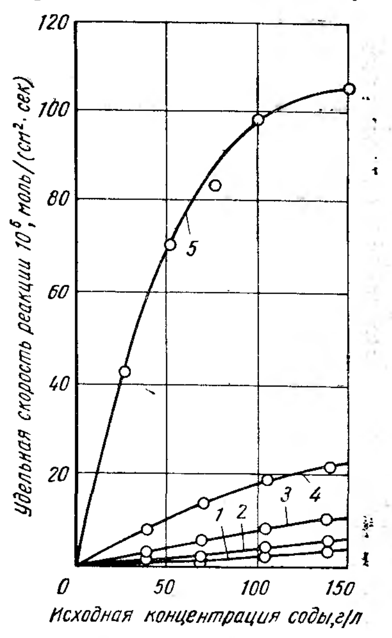


Рис. 30. Влияние содержания вольфрама в исходных растворах соды разных концентраций на скорость растворения пластинок шеелита:

1 — 80 *г/л* WO_3; *2* — 60 *г/л* WO_3; *3* — 40 *г/л* WO_3; *4* — 20 *г/л* WO_3; *5* — раствор соды, не содержащий вольфрама

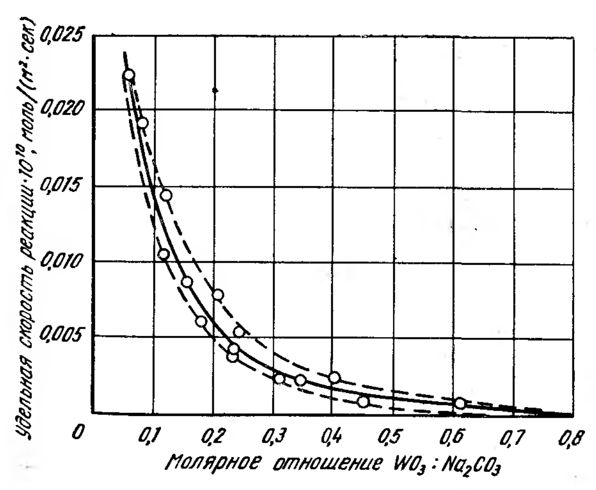


Рис. 31. Зависимость удельной скорости растворения пластинок шеелита от молярного отношения вольфрамата натрия к соде в исходном растворе

ния вольфрама в выщелачивающем содовом растворе при недостаточности заданного времени выщелачивания приводит к снижению извлечения.

При выщелачивании вольфрамита содержание вольфрама в выщелачивающих содовых растворах также оказывает заметное

влияние на извлечение вольфрама в раствор. Это положение было подтверждено опытами Д. А. Малахова по выщелачиванию вольфрамитовых промпродуктов с различным содержанием вольфрама щелочными растворами, содержащими вольфрамат натрия (табл. 15).

Таблица 15

Влияние концентрации вольфрамата натрия на извлечение вольфрама в раствор

Избыток соды к теоретическому количеству	Содержание Na_2WO_4 в растворе, г/л		Извлечение W в раствор, %
	до опыта	после опыта	
8	0,0	35	98,6
8	57	88	95,8
6	57	80	93,1
8	100	131	84,4
6	105	122	76,0

По данным табл. 15 видно, что повышение концентрации вольфрамата натрия в растворе до 90—110 г/л приводит к снижению извлечения вольфрама в раствор, что, возможно, обусловлено приближением к точке равновесия реакции. Возможно также, что в связи с увеличением вязкости раствора при повышении концентрации Na_2WO_4 до 90—110 г/л замедляются диффузионные процессы подвода растворителя и отвода продукта реакции при выщелачивании. Следовательно, повышение концентрации вольфрамата натрия в растворе выше 90—110 г/л при выщелачивании вольфрамитовых продуктов нежелательно.

Влияние гидрокарбоната натрия, едкого натра и окиси кальция на скорость разложения вольфрамита

Влияние присутствия в выщелачивающем растворе гидрокарбоната — продукта взаимодействия соды с углекислым газом, образующимся в результате гидролиза карбонатов железа и марганца, на скорость разложения вольфрамита определяли в опытах, результаты которых представлены в табл. 16. При постоянной температуре количество гидрокарбоната определяли по парциальному давлению углекислого газа, в свою очередь зависящему от степени гидролиза карбонатов, а также от наличия сопутствующих минералов породы (кремнезема, гидроокислов алюминия и т. д.), способных реагировать с содой с выделением углекислого газа.

По данным табл. 16 видно, что при постоянном содержании карбонат-иона в растворе скорость разложения вольфрамита увеличивается с повышением концентрации гидрокарбонат-иона. Однако скорость реакции в результате добавки гидрокарбоната повышается

Таблица 16

Влияние содержания гидрокарбоната натрия на скорость разложения вольфрамита

Концентрация в растворах, г/л			pH растворов	Удельная скорость разложения 10^6 моль WO_3 ($см^2 \cdot ч$) при температуре, °C	
Na_2CO_3	$NaHCO_3$	суммарная *		200	225
25	0	25	10,98	6,42	—
25	5	28	10,50	6,76	7,2
25	10	31	10,2	6,86	7,16
30	0	30	—	6,92	—
25	20	37,5	10,1	7,40	7,92
37,5	0	37,5	—	7,72	—
25	40	50	10,0	7,85	11,0
50	0	50	11,5	8,86	12,85

* Концентрация $NaHCO_3$ пересчитана на Na_2CO_3.

гораздо меньше, чем при прибавлении эквивалентного количества карбоната.

Снижение содержания свободной карбонатной соды за счет связывания углекислотой значительно замедляет скорость разложения вольфрамита растворами соды.

Последующие экспериментальные исследования способов интенсификации процесса выщелачивания показали, что введение в пульпу едкой щелочи вызывает повышение скорости разложения вольфрамита (табл. 17), поскольку наличие в растворе гидроксил-ионов препятствует образованию гидрокарбоната.

Таблица 17

Влияние добавки едкой щелочи на скорость разложения вольфрамита

Концентрация в исходных растворах, г/л			Удельная скорость разложения 10^6 моль WO_3 ($см^2 \cdot сек$), при температуре, °C		
NaOH	Na_2CO_3	суммарная *	175	200	225
0	50	50	1,52	3,2	4,43
5	37,5	50	2,76	3,84	5,78
10	25	50	3,66	4,52	6,81

* Концентрация NaOH пересчитана на Na_2CO_3.

Аналогично на скорость разложения вольфрамита влияет и окись кальция, но при этом скорость разложения несколько меньше, чем в присутствии едкого натра.

6*

Влияние плотности пульпы на результаты выщелачивания вольфрамовых продуктов

Зависимость отношения жидкого к твердому в пульпе от содержания вольфрама в исходном материале, избытка соды и ее концентрации может быть выражена формулой [1]

$$B = 4{,}57 \frac{AEd}{C},$$

где B — отношение ж : т в пульпе;
A — содержание WO_3 в исходном продукте, %;
E — избыток соды;
C — концентрация соды, *г/л*;
d — плотность раствора соды, *г/см*^{3}.

Степень разбавления пульпы прямо пропорциональна содержанию WO_3 в исходном материале и избытку соды и обратно пропорциональна ее концентрации. Для повышения производительности автоклавов процесс желательно вести при меньшем отношении ж : т с получением более концентрированных растворов вольфрамата натрия. Выявление оптимального отношения ж : т было произведено экспериментально. Результаты опытов при температуре 225° С и содовом эквиваленте, равном 4, приведены в табл. 18.

Таблица 18

Влияние отношения ж : т пульпы на извлечение вольфрама в раствор

ж : т пульпы	Концентрация Na_2CO_3 *г/л*	Содержание WO_3 в растворе после выщелачивания *г/л*	Извлечение вольфрама %
2	185	93	93,8
2,5	147	75	93,8
3	122	62	94,6
4	92	48	94,5

По данным опытов разбавление пульпы незначительно увеличивает извлечение вольфрама в раствор. Однако при большом разбавлении увеличивается объем пульпы и соответственно уменьшается производительность автоклавов. Поэтому применение большого разбавления следует считать нецелесообразным.

При выщелачивании бедных вольфрамитовых концентратов при обычных условиях получается раствор вольфрамата натрия низкой концентрации. Такой раствор не пригоден для последующих операций, так как из него нельзя получить искусственный шеелит с кондиционным содержанием WO_3. Метод упаривания, применяемый в промышленности, экономически не выгоден. Поэтому были проведены поиски способов выщелачивания бедных руд с получением богатых растворов. С этой целью растворы после выщелачивания бедных концентратов направляли на повторное выщелачивание и таким путем содержание вольфрамового ангидрида в растворах доводили до кондиционного. Очевидно, чем беднее вольфрамовые продукты, тем больше необходимое число оборотов раствора.

[1] См. ссылку на с. 67

Поведение сопутствующих минералов при автоклавно-содовом выщелачивании вольфрамовых продуктов

Поведение примесей, разубоживающих вольфрамовые минералы в подлежащих переработке продуктах, имеет большое значение для автоклавно-содового выщелачивания вольфрамового сырья. Реагируя с содой в условиях автоклавного процесса, некоторые из минеральных примесей, во-первых, повышают расход соды, во-вторых, вызывают необходимость дополнительных операций очистки получаемых растворов перед осаждением из них вольфрама.

В зависимости от вещественного состава перерабатываемой руды в вольфрамовых продуктах может присутствовать более или менее широкий круг минеральных примесей. Весьма часто в подлежащем выщелачиванию минеральном сырье содержатся такие элементы, как олово — в форме касситерита или реже станнина; молибден — в форме молибденита, повеллита, иногда молибдита; медь — обычно в форме халькопирита; мышьяк — в форме арсенопирита или скородита, в незначительных количествах висмут в виде висмутина; сурьма — в виде антимонита. Прочие рудные минералы обычно представлены пиритом, гематитом, магнетитом. Из минералов вмещающих пород обычно присутствуют кальциевые минералы (кальцит, апатит, флюорит), кварц, силикаты — хлорит, каолинит, иногда топаз и др.

При анализах растворов от выщелачивания вольфрамитовых и шеелитовых концентратов не было обнаружено наличия олова, свинца, сурьмы, висмута, кобальта, железа, марганца, бора и некоторых других, более редких элементов, присутствие которых можно было констатировать в исходном материале. Медь в содовых растворах обнаруживалась неоднократно, очевидно, за счет образования растворимого в воде комплексного аниона $[Cu(CO_3)_2]^{2-}$.

Чистый молибденит при отсутствии окислителей не растворяется в содовом растворе, но все окисленные соединения молибдена легко переходят в раствор, образуя молибдат натрия:

$$CaMoO_4 + CO_3^{2-} = MoO_4^{2-} + CaCO_3, \qquad (52)$$

$$MoO_3 + 2CO_3^{2-} + H_2O = MoO_4^{2-} + 2HCO_3^-. \qquad (53)$$

В шеелитовых рудах вольфрам нередко сопровождается молибденом не только в форме повеллита, но и в виде изоморфной примеси в шеелите, которая переходит в раствор совместно с вольфрамом. Из полученных выщелачивающих растворов перед осаждением

вольфрама молибден выделяют в форме сульфида MoS_3 прибавлением сернистого натрия, раствор нейтрализуют соляной кислотой. Технология выделения молибдена из содовых вольфрамовых растворов, разработанная институтом «Механобр», в настоящее время нашла широкое применение на отечественных предприятиях, в частности при переработке шеелитовых продуктов Тырны-Аузской фабрики.

При выщелачивании продуктов, содержащих арсенопирит, в растворе обнаруживается мышьяк в результате образования растворимой тиосоли. Мышьяк в виде минерала скородита при автоклавном выщелачивании полностью переходит в раствор:

$$2FeAsO_4 + 6CO_3^{2-} + 6H_2O =$$

$$= 2Fe(OH)_3 + 2AsO_4^{3-} + 6HCO_3^-. \quad (54)$$

Фосфор при содовом автоклавном выщелачивании переходит в раствор в незначительном количестве главным образом из апатита, образуя фосфат натрия.

Кварц, силикаты и алюмосиликаты в большей или меньшей степени в условиях автоклавно-содового выщелачивания подвергаются разложению, образуя растворимые соединения, например:

$$SiO_2 + 2CO_3^{2-} + H_2O = SiO_3^{2-} + 2HCO_3^-; \quad (55)$$

$$Al_2O_3 + 2CO_3^{2-} + 5H_2O = 2Al(OH)_4^- + 2HCO_3^-. \quad (56)$$

Растворение этих минералов сопровождается образованием гидрокарбоната. При охлаждении из раствора выпадает нерастворимый моноалюмосиликат натрия, что сдвигает обе реакции вправо. В то же время образование гидрокарбоната, снижая pH раствора, приводит к интенсификации процесса гидролиза силикатов и алюминатов.

Этим можно объяснить более высокое содержание кремнекислоты при выщелачивании шеелитовых концентратов по сравнению с выщелачиванием вольфрамитовых, так как в последнем случае в растворе накапливается значительное количество гидрокарбоната натрия. Кремнекислота — одна из нежелательных примесей в конечной продукции, поэтому большое значение имеет изыскание наиболее простых способов осаждения ее из растворов.

Д. А. Малаховым были проведены опыты по проверке возможности понижения растворимости кремнекислоты в растворах, содержащих гидрокарбонат натрия. Предполагалось использовать углекислоту для очистки щелочных растворов от кремнекислоты. Опыты проводили при температуре 90° С и отношении ж : т = 2 : 1, раствор непрерывно перемешивали механической мешалкой. Результаты опытов показаны в табл. 19.

По данным табл. 19 видно, что полнота очистки в опытах колебалась от 68 до 98% в зависимости от содержания в растворе $NaHCO_3$ и Na_2CO_3. Кремнекислота, осажденная в пульпе при пропускании углекислого газа, последующую операцию фильтрования не затрудняет.

Таблица 19

Результаты очистки выщелачивающих растворов от кремнекислоты пропусканием углекислого газа

Содержание SiO_2 в растворе до пропускания CO_2, г/л	Состав растворов после пропускания CO_2 через пульпу, г/л			Степень очистки от кремнекислоты, %
	SiO_2	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	
4,72	0,09	24	45	98
1,02	0,33	45	22	68
4,4	0,88	101	4,2	80

Пути снижения расхода соды при автоклавно-содовом выщелачивании вольфрамовых продуктов

Автоклавно-содовый способ выщелачивания вольфрамовых продуктов — один из самых прогрессивных методов в гидрометаллургии вольфрама. Однако он имеет и недостатки, из которых наиболее существенным является высокий расход соды, (2—3 *т* на 1 *т* WO_3 в сырье) и связанный с этим расход соляной кислоты в последующих операциях нейтрализации растворов.

В табл. 20 приведены сведения, характеризующие расходы соды на выщелачивание разнообразного вольфрамового сырья в оптимальных условиях автоклавного процесса.

Снижение расхода соды — первоочередная задача при усовершенствовании автоклавно-содового процесса выщелачивания вольфрамовых продуктов. Ряд исследователей определил следующие основные способы снижения расхода соды:

1) регенерация соды из автоклавных растворов методом дробной кристаллизации;

2) выщелачивание с загрузкой стальных шаров в автоклав;

3) сдувка углекислоты из автоклавов;

4) введение в автоклав щелочных добавок: окиси кальция, окиси магния или едкого натра;

5) выведение избыточной соды из вольфраматных растворов методом карбонизации;

6) выведение избыточной соды из вольфраматных растворов методом электродиализа.

Регенерация соды из автоклавных растворов методом дробной кристаллизации

Этот довольно простой и эффективный метод основан на явлении резкого снижения растворимости соды при понижении температуры растворов (рис. 32). Исследования растворимости в системе Na_2WO_4—Na_2CO_3—H_2O показали, что растворимость соды уменьшается с увеличением концентрации вольфрамата натрия и при 0° С составляет только 30% растворимости в чистой воде. Это явление было прове-

Таблица 2

Расход соды на выщелачивание некоторых типичных вольфрамовых продуктов [6, с. 42—54]

Обрабатываемый продукт	Содержание WO_3 в исходном продукте %	Извлечение W в раствор %	Содовый эквивалент
Черновой шеелитовый концентрат Тырны-Аузской фабрики	4,88	97	5,0
То же	5,62	97	5,4
» »	6,75	95	3,5
» »	6,91	95	4,4
» »	7,60	97	4,5
» »	10,7	98	3,5
» »	13,6	98	3,5
Черновой шеелитовый концентрат, Верхне-Кайрактинское месторождение	3,48	98	6,0
То же	23,1	99	3,5
Черновой шеелитовый концентрат Ляногарской фабрики	10,08	99	4,0
То же	13,36	99	2,8
Черновой шеелитовый концентрат Чарух-Дайронской фабрики (содержит 35,5% Ba)	24,6	98	4,0
Вольфрамитовый продукт Акчетауской фабрики	1,92	95	12
«Лимонитовый продукт» Акчетауской фабрики	4,40	97	6
То же	6,90	97	9
Кварцево-сульфидные (вольфрамито-шеелитовые хвосты) Челябинской фабрики	2,40	98	15
Черновой гюбнеритовый концентрат Джидинской фабрики	4,29	96	15
Вольфрамито-мышьяковый продукт Скопинской фабрики	6,55	70	16
То же, после обжига	11,0	88	15
Черновой вольфрамитовый концентрат, Бастойское месторождение	5,0	94	6
Черновой вольфрамитовый концентрат, Илинтасское месторождение	12,0	97	10

рено лабораторными опытами и установлено, что степень регенерации соды кристаллизацией зависит от концентрации вольфрамата натрия в растворе.

Регенерацию проводили в одну и две ступени, при этом во втором случае маточный раствор от первой кристаллизации упаривали до 90—110 *г/л* соды, а затем снова охлаждали. Результаты таких опытов приведены в табл. 21.

Двухступенчатая кристаллизация соды позволяет получить более высокие результаты, но при ней необходимо дополнительное выпари-

Таблица 21

Регенерация соды из охлажденных растворов

Состав исходных растворов, *г/л*			Ре енерировано соды, %	
Na_2CO_3	$NaHCO_3$	WO_3	простым охлаждением до 0 °С	с упариванием маточного раствора
130	0,8	84	78	89,9
94	0,6	47	68	85
87	37	117	87	—
76	0,6	50	26	78

вание растворов. При переработке низкокачественного вольфрамового сырья одноступенчатая регенерация соды позволила сократить расход соды в два раза и дала примерно такое же сокращение расхода соляной кислоты.

Способ дробной кристаллизации проверяли на полупромышленной установке завода «Скопинцветмет».

Результаты опытов приведены в табл. 22.

Приведенные в табл. 22 результаты показывают, что при охлаждении до 0° С можно выделить около 75% соды, при этом концентрация WO_3 в растворе возрастает на 31%. В соду переходит 0,1—0,2% W от общего количества.

Вместе с содой осаждается 60—70% кремнекислоты, что снижает потери вольфрама с кремнеземом без последующего ухудшения фильтрации.

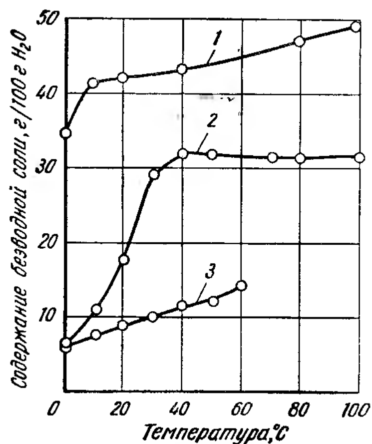


Рис. 32. Влияние температуры на растворимость вольфрамата, карбоната и гидрокарбоната натрия:

1 — Na_2WO_4; *2* — Na_2CO_3; *3* — $NaHCO_3$

С внедрением регенерации соды расход ее на 1 *т* шеелита, содержащего 70% WO_3, снижается на 1,1 *т*, а соляной кислоты — на 2,5 *т*. Таким образом, расход на 1 *т* шеелита составляет: соды около 0,7 *т*, соляной кислоты 0,8 *т*. Внедрение этого метода может дать большой экономический эффект за счет повышения производительности и уменьшения расхода реагентов, что может быстро окупить расходы на холодильное оборудование.

Выщелачивание с загрузкой стальных шаров в автоклав

В целях снижения избытка соды, вводимого в растворы, были проведены работы по устранению вредного влияния «рубашек» из карбоната кальция на извлечение вольфрама в раствор при

Таблица 22

Регенерация соды из охлажденных растворов на укрупненной установке

Состав исходного раствора			Температура кристаллизации °С	Состав маточника г/л			Регенерировано соды, %	Состав соды %	
Na_2CO_3	WO_3	SiO_2		Na_2CO_3	WO_3	SiO_2		Na_2CO_3	WO_3
120,8	64,6	1,4	10	85,5	68,5	—	33,0	—	—
120,8	64,6	1,4	7,5	71,6	70,0	—	45,7	—	—
120,8	64,6	1,4	5	60,4	71,3	—	55,0	—	—
124,8	55,6	1,6	3	55,1	74,0	0,86	67,0	35,8	0,61
120,8	64,6	1,4	2,5	52,6	78	0,72	68,0	37,4	0,86
120,8	64,6	1,4	0	46,0	85	0,52	75,0	36,3	0,55

выщелачивании [14, 19]. Целесообразно совмещать выщелачивание с операцией доизмельчения шарами. При этом разрушение пленки карбоната кальция на частицах минералов и освобождение активной поверхности шеелита приводит к интенсификации выщелачивания.

Повышение скорости реакции выщелачивания при применении шаров дает возможность понизить температуру процесса в автоклаве. Для подтверждения этого предположения был проведен ряд опытов с искусственным шеелитом [1] при температуре 150—175° С и отношении ж : т = 20 : 1. Время выщелачивания составляло 2 *ч*, содовый эквивалент был равен 2,5. Результаты опытов приведены в табл. 23.

Таблица 23

Влияние доизмельчения шеелитового концентрата в операции выщелачивания на технологические показатели процесса

Температура выщелачивания °С	В присутствии шаров			Без шаров		
	выход нерастворимого остатка %	содержание W в нерастворимом остатке, %	извлечение W в раствор %	выход нерастворимого остатка %	содержание W в нерастворимом остатке, %	извлечение W в раствор %
150	40	8,48	95,76	40,6	22,2	88,75
150	41,7	8,04	95,83	41,2	21,72	88,82
175	35,9	2,76	98,77	35,1	6,91	97,15
175	35,46	4,19	98,15	35,98	6,91	96.9

По приведенным результатам видно, что объединение выщелачивания с доизмельчением шарами позволяет снизить температуру процесса при выщелачивании искусственно осажденного шеелита. Дальнейшие исследования показали, что при выщелачивании промышленных концентратов следует проводить процесс при температурах не ниже чем 200° С. Опыты потом проводили в следующих условиях: концентраты, содержащие 9,6% WO_3; 7,2% WO_3 и 6,2% WO_3, крупностью 90% —0,074 *мм* выщелачивали при температуре 200° С и отношении ж : т = 1,8 : 1. Опыты проводили с шарами и без шаров. Расход соды в обоих случаях около 2,5 эквивалента. Извлечение вольфрама в раствор при совмещении процессов выщелачивания и измельчения составило 97%. Выщелачивание без шаров позволило получить извлечение вольфрама только 82—91%.

[1] См. ссылку на стр. 67.

Таким образом, совмещение процессов выщелачивания с доизмельчением шарами дает экономию соды около 20—22% и связанную с этим экономию соляной кислоты до 35%. Применение выщелачивания с шарами для богатых шеелитовых концентратов с содержанием 47% WO_3 дало аналогичные результаты: уменьшение расхода соды на 20%, снижение содержания WO_3 в отвальных хвостах до 0,3—0,5%.

Применение шаров для доизмельчения при автоклавно-содовом выщелачивании вольфрама вызывает необходимость изменения конструкции автоклава. На практике объединение операций измельчения и выщелачивания оказалось сложным, поэтому обычно предпочитают разделять эти операции, устанавливая перед автоклавами шаровые мельницы, работающие в замкнутом цикле с классификаторами.

Сдувка углекислоты из автоклавов при выщелачивании вольфрамовых концентратов

Вредное влияние углекислоты на процесс выщелачивания вольфрамитовых материалов в автоклаве изучали Д. А. Малахов [6, с. 66—76] и С. И. Соболь [20; 6, с. 132—144]. С целью снижения образования гидрокарбоната Д. А. Малахов производил периодическую сдувку углекислоты. Проведенные им опыты показали, что интенсивное выделение углекислоты в газовую фазу наблюдается при температурах 175° С и выше.

Это позволяет удалить углекислоту из реакционного пространства, что препятствует образованию гидрокарбоната натрия. Таким образом, при сдувке происходит регенерация соды, затраченной на побочные реакции при разложении вольфрамита. Сдувка углекислоты способствует также увеличению удельной скорости разложения вольфрамита. Однако с повышением избытка соды влияние сдувки становится менее значительным.

С. И. Соболь [20] дал теоретическое обоснование эффективности сдувки углекислоты из автоклавов при выщелачивании вольфрамитовых концентратов. Он установил, что извлечение вольфрама в раствор обратно пропорционально парциальному давлению углекислого газа в автоклаве и выражается следующей формулой:

$$И_W = c\frac{K_1}{K_2K_3^2}\cdot\frac{V}{Q}\cdot\frac{1}{c_{W_к}}\cdot a^2_{CO_3^{2-}}\cdot\frac{a^2_{H^+}}{p_{CO_2}}\cdot 100, \qquad (57)$$

где $И_W$ — извлечение вольфрама в раствор;

c — доля вольфрама в вольфрамате натрия ($c = 0{,}63$);

$$K_1 = \frac{a_{Na_2WO_4}}{a_{Na_2CO_3}},$$

$c_{W_к}$ — доля вольфрама в концентрате;

$$K_2 = \frac{a^2_{NaHCO_3}}{p_{CO_2} \cdot a_{Na_2CO_3}};$$

$$K_3 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}},$$

V — объем раствора, *л*;

Q — масса концентрата, *г*;

$a_{CO_3^{2-}}$ — активность карбонатов в растворе;

a_{H^+} — активность водородных ионов в растворе;

p_{CO_2} — парциальное давление углекислого газа.

Регулировать парциальное давление в принципе можно изменением коэффициента заполнения автоклава, что неприменимо в практике. Возможно, однако, осуществить периодический выпуск углекислоты из автоклава.

По данным С. И. Соболя [20], при малых содовых эквивалентах сдувка углекислого газа позволяет снизить расход соды. Однако, как показал П. М. Перлов [18, с. 26—29], при малых содовых эквивалентах извлечение вольфрама в раствор недостаточно высоко, а при повышенных содовых эквивалентах, обеспечивающих необходимое извлечение вольфрама, сдувка углекислого газа не дает заметного эффекта.

Введение в автоклав щелочных добавок окиси кальция и окиси магния

Образование гидрокарбоната устраняется при добавлении в выщелачивающий раствор щелочей, что позволяет снизить расход соды при выщелачивании вольфрамита. В качестве щелочной добавки можно вводить окись кальция или окись магния [19]. В результате введения извести расход соды снижался на 30—50% [19].

При выщелачивании шеелитовых концентратов добавление едкого натра или других щелочей к раствору соды также несколько улучшает результаты выщелачивания. Однако получаемый эффект ниже того, который наблюдается при добавлении эквивалентного количества карбоната натрия.

Регенерация соды из автоклавных растворов методом их карбонизации угольным ангидридом

Для регенерации избыточной соды из вольфраматных растворов в Ленинградском горном институте была использована более низкая растворимость гидрокарбоната натрия по сравнению с содой [24].

Наличие в автоклавных растворах вольфрамата натрия еще более уменьшает растворимость гидрокарбоната натрия. Поэтому если превратить находящуюся в вольфраматном растворе свободную (избыточную) соду в гидрокарбонат, то часть ее выпадает в осадок. Процесс превращения соды в гидрокарбонат натрия, описываемый суммарной реакцией

$$CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HCO_3^- + \bar{Q},$$

можно рассматривать состоящим из нескольких стадий:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCO_3^-;$$

$$CO_2(г.) + ag \rightleftarrows CO_2(р.);$$



$$CO_2(р.) + OH^- \rightleftarrows HCO_3^-.$$

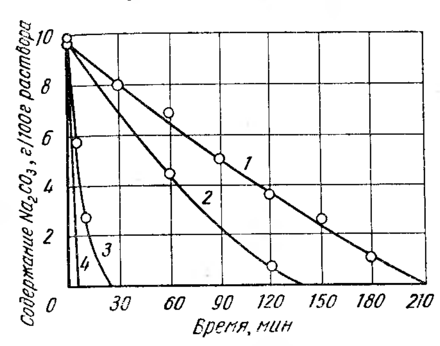


Рис. 33. Уменьшение концентрации соды в результате карбонизации растворов:
1 — карбонизация в открытом сосуде; 2 — карбонизация в автоклаве-качалке, $p_{CO_2} = 2{,}0$ *Мн/м²* (~20 *ат*); 3 — карбонизация в автоклаве с якорной мешалкой, $p_{CO_2} = 0{,}7$ *Мн/м²* (~7 *ат*); 4 — то же, $p_{CO_2} = 2{,}0$ *Мн/м²* (~20 *ат*)

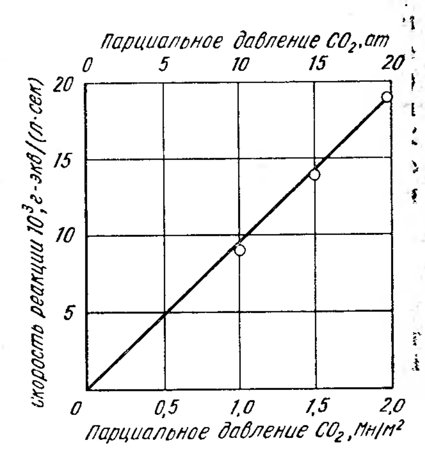


Рис. 34. Зависимость скорости карбонизации соды от парциального давления углекислого газа

Наиболее медленной стадией процесса является абсорбция углекислого газа раствором, которая определяется диффузией вещества на поверхности раздела фаз через две пленки — газовую и жидкостную.

Были проведены опыты по установлению влияния интенсивности перемешивания на продолжительность процесса карбонизации как в автоклавах при повышенном давлении углекислого газа, так и при атмосферном давлении в реакторе. Для опытов использовали полученный в автоклаве раствор вольфрамата натрия с содержанием 100 *г/л* WO_3 и 100 *г/л* избыточной соды.

Результаты опытов, представленные на рис. 33, подтверждают диффузионный характер процесса, так как с увеличением интенсивности перемешивания и давления продолжительность процесса уменьшается с 3,5 *ч* до 5 *мин*.

Влияние давления на скорость карбонизации показано на рис. 34, из которого видна пропорциональная зависимость между скоростью карбонизации и давлением углекислого газа.

Таким образом, карбонизацию при наличии жидкой углекислоты целесообразно вести в автоклаве с интенсивным перемешиванием при повышенном давлении углекислого газа, но для карбонизации можно также использовать и дымовые газы, содержащие 8—15% углекислоты. В этом случае процесс карбонизации может производиться в открытом реакторе при атмосферном давлении (продолжительность процесса карбонизации, естественно, увеличивается).

Процесс кристаллизации образующегося гидрокарбоната натрия из автоклавных растворов протекает параллельно с карбонизацией. По мере достижения предела растворимости гидрокарбонат натрия выпадает из раствора. Полученная после карбонизации пульпа легко фильтруется на любом фильтре. Отфильтрованный гидрокарбонат натрия механически увлекает часть вольфрамата натрия. Но это не имеет значения, так как твердый гидрокарбонат натрия при сушке ($t = 100 - 110°$ С) превращается в соду, которая может быть направлена в голову процесса. При этом в оборот поступает около 2% WO_3 от содержащегося в автоклавных растворах. Извлечение соды в осадок превышает 50% и достигает 65% при более высоком исходном содержании соды в автоклавных растворах.

Выведение избыточной соды из вольфраматных растворов методом электродиализа

Возможность удаления избыточной соды из вольфраматных растворов методом электродиализа была установлена еще в 1939 г. И. Н. Масленицким. В последнее время в Ленинградском горном институте проводились дальнейшие исследования в этом направлении с целью уменьшения расхода электроэнергии и нахождения параметров процесса [24, 25].

Электродиализный метод выведения избыточной соды основан на электрохимическом разложении соды, которое можно производить в двухкамерной электролизной ванне, разделенной диафрагмой. Автоклавные растворы с избыточной содой необходимо помещать в анодную камеру. В катодной камере обычно находится слабый раствор едкого натра. При пропускании постоянного электрического тока ионы натрия переходят из анодного пространства в катодное. На аноде при этом выделяется кислород и углекислый газ, а на катоде — водород. В качестве катодов в процессе применяли перфорированные пластины из нержавеющей стали, аноды были никелевые. В опытах использовали катионитовые диафрагмы (мембраны) марки МК-40.

Катионитовые мембраны обладают тем достоинством, что могут пропускать только катионы. При повышении в катодном пространстве концентрации едкого натра селективность мембран уменьшается и вследствие этого снижается выход по току. Было установлено, что концентрация едкого натра 100 *г/л* получается при расходе электроэнергии около 2500 *квт·ч* на 1 *т* выведенной соды.

Процесс был опробован на полупромышленной установке Нальчикского гидрометаллургического завода. Были подтверждены результаты лабораторных исследований и одновременно была доказана

необходимость предварительной очистки автоклавных растворов от кремнекислоты. Для очистки от кремнекислоты в раствор добавляют окись алюминия или соли магния [30].

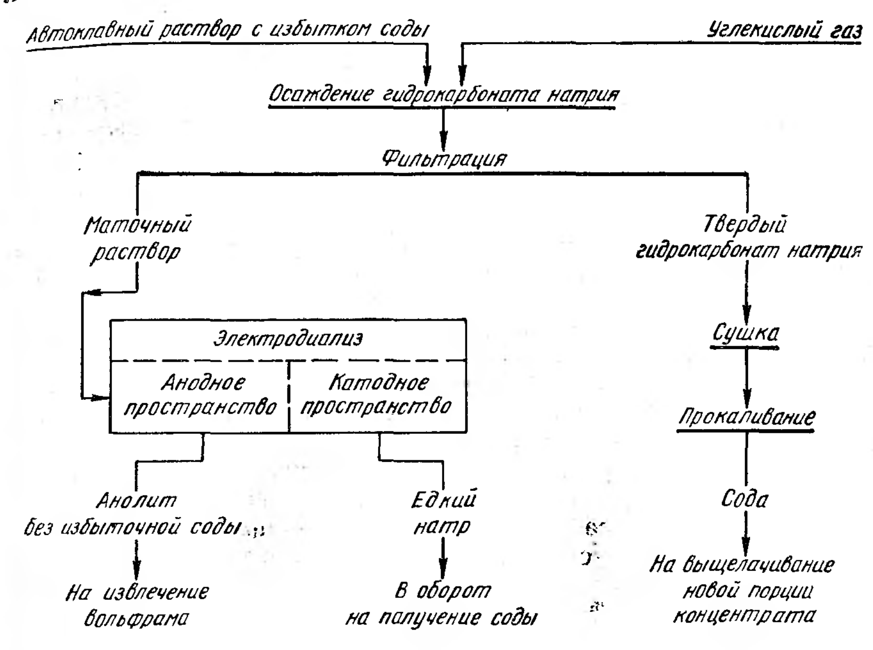


Рис. 35. Схема регенерации соды методами карбонизации и электродиализа

В тех случаях, когда наблюдается значительное содержание избыточной соды (100 *г/л* и более), можно применить комбинированную схему (рис. 35), по которой половина соды выделяется методом карбонизации в виде твердого бикарбоната, а остальная часть соды выводится методом электродиализа в виде раствора едкого натра [26].

ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ АВТОКЛАВНО-СОДОВОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВОЛЬФРАМА НА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ И ЗА РУБЕЖОМ

Опыт автоклавно-содового выщелачивания на Тырны-Аузском комбинате

Впервые промышленное применение в СССР автоклавно-содовый метод выщелачивания вольфрамовых концентратов нашел на Тырны-Аузском комбинате, где на специально сооруженной установке был впервые в укрупненном масштабе освоен процесс автоклавно-содового выщелачивания [6, с. 42—54; 13; 25; 27]. В пусковой период на установке перерабатывали некондиционные шеелитовые концентраты с содержанием от 5 до 21% WO_3 и до 1,6% Мо. Принятые условия выщелачивания были следующие: температура 225° С,

давление 2,5 *Мн/м²* (~25 *ат*), содовый эквивалент 3—4, продолжительность выщелачивания 2 *ч*; отношение ж : т изменялось от 1 : 1 до 2 : 1. Первоначально при освоении процесса и содовом эквиваленте около 3 извлечение вольфрама колебалось в пределах 91—97%, молибдена 87—92%, что нельзя было считать достаточно высоким. Поэтому в дальнейшем при выщелачивании содовый эквивалент был повышен до 3,5 и при прочих условиях, идентичных предыдущим, из концентратов, содержащих около 17% WO_3 и 1,6% Mo, было получено извлечение вольфрама 98,1%, молибдена 96,6%.

Таким образом, было получено высокое и устойчивое извлечение вольфрама и молибдена.

При уменьшении температуры выщелачивания до 200° С, содовом эквиваленте 3—3,5 и при прочих одинаковых условиях извлечение оставалось достаточно высоким для вольфрама (98%), для молибдена 96,2%. Следовательно, температуры выщелачивания некоторых концентратов можно снижать с 225 до 200° С.

На основе этого опыта Тырны-Аузский комбинат успешно перерабатывал автоклавным способом вольфрамовые концентраты и промпродукты с различным содержанием вольфрамового ангидрида и отличающиеся друг от друга по своему вещественному составу [6, с. 54—58; 12; 13].

Параметры процесса переработки черновых шеелитовых концентратов были приняты следующие:

Температура выщелачивания, °С	225
Давление, *Мн/м²* (*ат*)	2,5 (~25)
Содовый эквивалент	3—4
Продолжительность выщелачивания, *ч*	2
Отношение ж : т	От 2 : 1 до 1 : 1

Извлечение вольфрама в раствор из низкосортных черновых концентратов составляло 91,6—94%, а молибдена 92—93%. При переработке флотоконцентрата крупностью 90%—0,074 *мм* процесс идет в течение 2 *ч*, ж : т = 4 : 1. Извлечение вольфрама в раствор составляло 90,5%, молибдена 93,9%. Промпродукты завода «Электроцинк» перерабатывали с извлечением вольфрама 95,4%, молибдена 95,6%. Известковые продукты * перерабатывают при температуре 150—175° С, давлении 1 *Мн/м²* (10 *ат*), ж : т = 2,2 — 2,5 : 1. Извлечение вольфрама в этом случае составляет 94—95%, молибдена 97%.

Положительные результаты эксплуатации установки автоклавно-содового выщелачивания вольфрамовых концентратов в Тырны-Аузе позволили накопить опыт, отработать технологию и явились основой для проектирования и строительства других вольфрамовых заводов.

* Получаются осаждением известью из солянокислых растворов очистки концентратов от фосфора.

Опыт переработки вольфрамовых продуктов на заводе „Скопинцветмет"

Автоклавно-содовый метод успешно применяется для переработки вольфрамового сырья на заводе «Скопинцветмет».

Завод перерабатывает самое разнообразное вольфрамовое сырье: шеелитовые и вольфрамитовые концентраты, некондиционные концентраты, хвосты флотации, богатые концентраты (табл. 24).

Схема переработки вольфрамового сырья на заводе «Скопинцветмет» представлена на рис. 36 [14, 23].

Материал перед автоклавным выщелачиванием доизмельчают в шаровой мельнице, работающей в замкнутом цикле со спиральным классификатором. Слив классификатора поступает в смеситель, куда подается соответственное количество соды и острый пар. В смесителе при перемешивании пульпа подогревается до 80—100° С. Из смесителя подогретая пульпа подается в автоклавы. Завод оборудован четырьмя вертикальными автоклавами емкостью по 5 *м³*, в которых подогрев и перемешивание осуществляются острым паром. Пульпа из автоклава через самоиспарители поступает на фильтрацию (дисковые фильтры) с последующей двукратной репульпацией кека. Кек после вторичной репульпации и фильтрации направляют в отвал. Автоклавный щелок нейтрализуют кипячением до слабощелочной среды и направляют на отстой, где содержащаяся в растворе кремнекислота выпадает в осадок. После этого очищенный раствор вольфрамата натрия при отсутствии в нем заметных

Таблица 24

Состав концентратов, перерабатываемых на заводе «Скопинцветмет» [14, 23], %

WO_3	Mo	SiO_2	As	Sn	P	Cu
13,64—22,65	0,8—7,4	3,9—5,0	0,01—0,03	0,01	0,6—1,6	0,6—2,0
24,0—48,0	0,18—0,24	3,5—11,0	1,32—5,71	2,0—23,88	0,08—0,41	0,54—1,35
22,0—48,0	0,08—0,20	10,0—24,4	0,3—0,45	2,0—3,2	0,15—0,53	0,13—0,3
57,9—64,5	—	Н/о	0,1—3,61	0,5—0,65	—	—
65,0—66,2	0,03—0,05	3,36—3,65	0,03—0,07	1,15—2,0	0,01—0,02	1,9—2,1
66,17	—	5,24	0,13	0,51	0,01	0,06

количеств фосфора и мышьяка направляют на осаждение искусственного шеелита хлористым кальцием. Дальнейшая переработка искусственного шеелита осуществляется стандартным способом.

Так как завод перерабатывает вольфрамовые концентраты и промпродукты с различным содержанием основного металла и примесей, автоклавное выщелачивание каждого продукта имеет свои особенности.

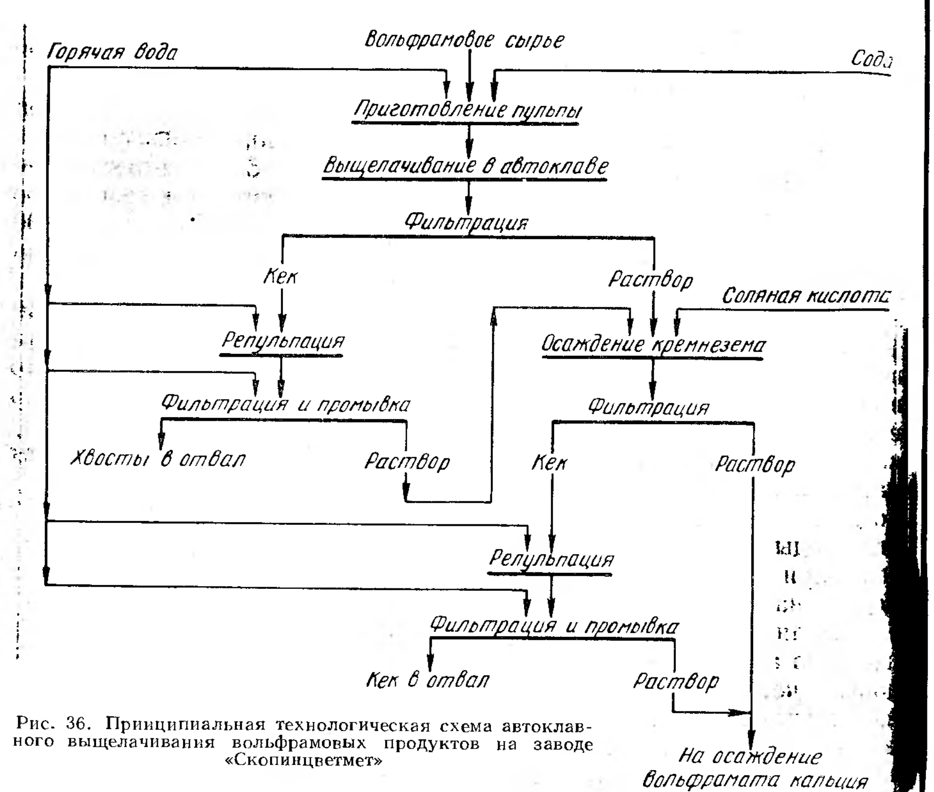


Рис. 36. Принципиальная технологическая схема автоклавного выщелачивания вольфрамовых продуктов на заводе «Скопинцветмет»

Выщелачивание концентратов с невысоким содержанием вольфрама производится при содовом эквиваленте 4, температуре 225° С и давлении 2,5 *Мн/м²* (~25 *ат*). Отношение т : ж в смесителе поддерживается 1 : 2, объем загружаемой пульпы составляет 1,2—2 *м³*. За время выщелачивания (4 *ч*) наблюдается значительное (на 60—70%) разбавление пульпы острым паром. Извлечение вольфрама в раствор достигает 96% при содержании в полученном вольфрамовом растворе от 20 до 25 *г/л* WO_3. Из-за низкой концентрации вольфрамата натрия необходимо раствор упаривать, содержание вольфрама в искусственном шеелите должно быть высоким.

Выщелачивание концентратов, содержащих 28—48% WO_3 при высоком содержании мышьяка и олова, производится при содовом эквиваленте 3,5, начальном отношении т : ж = 1 : 4 и температуре

220° С. Большее разжижение пульпы по сравнению с предыдущим режимом обусловлено большей крупностью обрабатываемого материала (67% — 0,074 *мм*). Продолжительность выщелачивания составляет 5 *ч*, при этом извлечение вольфрама в раствор достигает 97%. Однако такое извлечение не было устойчивым. Применение доизмельчения концентрата до крупности 100% — 0,074 *мм* позволило получать устойчивое извлечение в пределах 97—99%.

Перерабатываемые автоклавным процессом хвосты шеелитовой флотации содержат смесь тонковкрапленных минералов вольфрамита и шеелита в соотношении 2 : 3, крупность материала 76—85% — 0,076 *мм*.

Выщелачивание проводится при т : ж = 1 : 2÷1 : 2, температуре 225° С, содовом эквиваленте 3—4. При этом наблюдается несколько пониженное извлечение вольфрама в раствор (92—94%), что можно объяснить недостаточным перемешиванием. Повышение интенсивности перемешивания увеличением подачи пара хотя и повышает извлечение, однако одновременно приводит к механическим потерям вследствие возрастания выноса пульпы в самоиспаритель. Поэтому интенсификацию перемешивания лучше всего осуществлять в этом случае было бы в автоклаве с механическими мешалками.

Выщелачивание богатых концентратов (с содержанием WO_3 58—65%) не вызывает особых затруднений и производится в следующих условиях:

Крупность материала (90%), *мм*	—0,074
Т : ж	От 1 : 3 до 1 : 3,5
Содовый эквивалент	3,5
Время выщелачивания, *ч*	4
Температура, °С	225

В этих условиях наблюдается устойчивое извлечение вольфрама, составляющее 97—98%. Аналогичные показатели получаются и при выщелачивании еще более богатых концентратов, содержащих свыше 65—68% WO_3.

Такие концентраты перерабатывают при следующих условиях:

Крупность (90%), *мм*	—0,074
Т : ж	1 : 3,5
Содовый эквивалент	3,0
Температура, °С	225
Продолжительность выщелачивания, *ч*	4

Условия совершенно идентичны предыдущим, но с понижением содового эквивалента с 3,5 до 3.

Извлечение в раствор вольфрама превышает 95%, при этом получается богатый по вольфраму и соде автоклавный щелок с содержанием 100—200 *г/л* WO_3, 100—150 *г/л* Na_2CO_3.

В результате переработки различного сырья на заводе получали вольфрамовый ангидрид, отвечающий требованию твердосплавной промышленности.

7*

Практика Нальчикского гидрометаллургического завода

Нальчикский завод перерабатывает вольфрамо-молибденовое сырье Тырны-Аузского комбината [13, 14, 23]. Исходное сырье — «промпродукт» — имеет следующий состав: 45—50% WO_3; 5—6% $Mo_{общ}$, из них 0,1—0,3% Mo_{MoS_2}*.

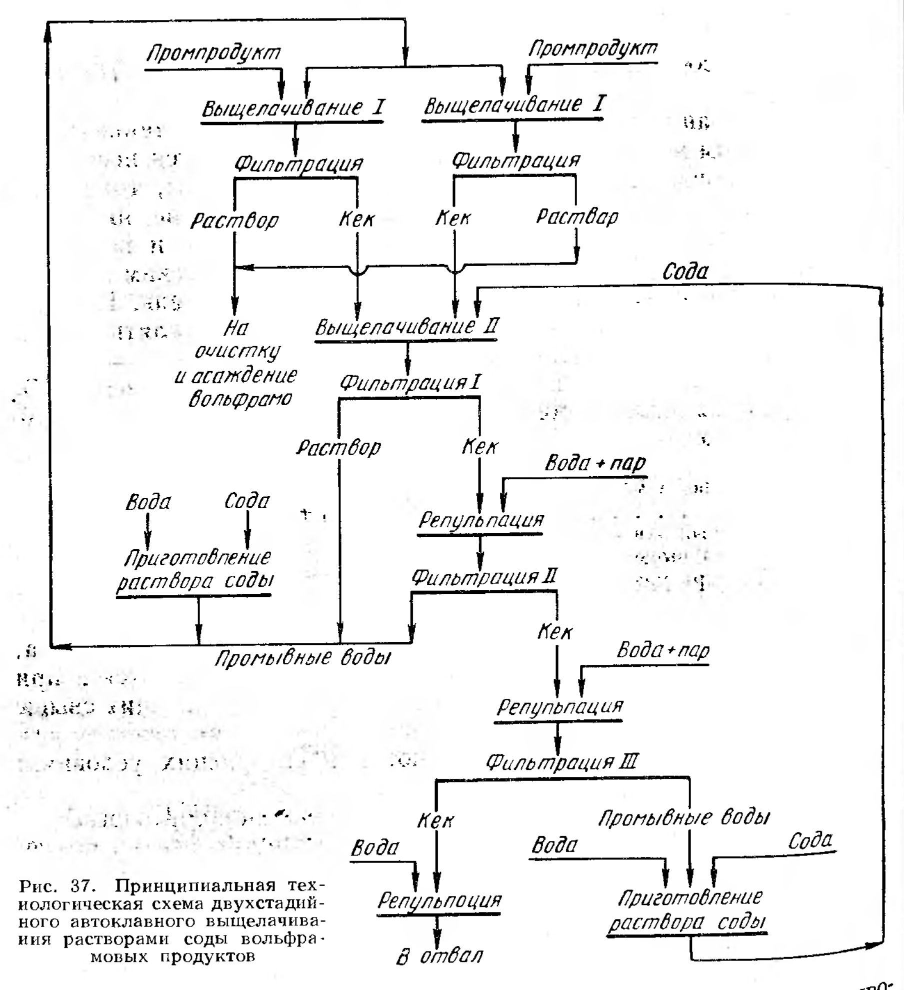


Рис. 37. Принципиальная технологическая схема двухстадийного автоклавного выщелачивания растворами соды вольфрамовых продуктов

Выщелачивание сырья производится по двухстадийной противоточной схеме, что позволяет снизить расход реагентов и повысить извлечение по сравнению с одностадийным выщелачиванием (рис. 37). Завод оборудован горизонтальными вращающимися автоклавами емкостью 10 $м^3$ каждый. Нагрев автоклава осуществляется острым паром с температурой 250° С и давлением 2,7 $Мн/м^2$ (27 *ат*), при этом за период выщелачивания разбавление пульпы составляет 30—35%.

На первой стадии выщелачивания т : ж составляет 1 : 4, продолжительность выщелачивания 4 *ч*, температура 225° С, содовый эквивалент 2,5. В этих условиях извлечение вольфрама в раствор составляет 80—85%.

Кеки после фильтрации от первого выщелачивания направляют в автоклав второй стадии выщелачивания, которое проводят при тех же условиях, что и первое [исключение — меньшее разжижение (т : ж = 1 : 2)].

Скорость вращения автоклавов 10—12 *об/мин*. Автоклавы были запроектированы с применением на второй стадии выщелачивания доизмельчения шарами. Практика работы показала, что извлечение вольфрама в раствор и без применения шаров не ниже 98—99%, что обусловлено достаточно тонким материалом, поступающим в автоклав с обогатительной фабрики[1].

Таким образом, применение двухстадийного выщелачивания позволяет снизить расход соды с 3,5—4 эквивалентов до 2,5—3 эквивалентов и получить автоклавный щелок следующего состава: 100—130 *г/л* WO_3, 5—8 *г/л* Mo, 80—90 *г/л* Na_2CO_3.

В настоящее время на заводе ведутся работы по дальнейшему снижению расхода соды и понижению температуры выщелачивания [14, 23].

Практика автоклавно-содовой переработки вольфрамовых продуктов в США

Автоклавно-содовый способ переработки вольфрамовых промпродуктов и прочего низкосортного сырья нашел промышленное применение в США в период второй мировой войны [28].

Сырьем для установки Солт-Лайк-Сити служат низкосортные шеелитовые флотоконцентраты с содержанием 8—13% WO_3, хвосты концентрационных столов и другие промежуточные продукты обогащения вольфрамовых руд. Промпродукты поступают с различных обогатительных фабрик и содержат вольфрам, кроме шеелита, также в форме вольфрамита, ферберита и гюбнерита. Обычно присутствует повеллит, часто мышьяковые минералы и другие примеси.

Вольфрамсодержащие материалы смешивают в определенной пропорции для обеспечения заданного содержания вольфрама. Некоторые концентраты (вольфрамитовые) предварительно измельчают до крупности — 0,074 *мм*. Для шеелитовых промпродуктов степень

* Масленицкий Н. Н. и др. Труды V сессии института «Механобр», 1968. с. 764—771.

[1] В настоящее время завод успешно осваивает непрерывное выщелачивание в колонных автоклавах. (Пенчалов В. А. Ученые записки Кабардино — Балкарского университета, вып. 37, 1967).

измельчения до крупности 65% — 0,074 *мм* достаточна для последующей переработки.

Вольфрамсодержащие материалы и сода, предварительно взвешенные, поступают в смесительные чаны, куда подается вода. Дозировка соды определяется содержанием вольфрама в сырье (абсолютные величины не приводятся), количество твердого в пульпе также зависит от содержания вольфрама и рассчитывается так, чтобы после выщелачивания получить наиболее высокую концентрацию вольфрамата натрия в вольфраматном растворе.

Выщелачивание сырья производится в трех горизонтальных автоклавах длиной около 9 *м* и диаметром около 1,4 *м*. Автоклавы работают с периодической загрузкой пульпы. Веиичина каждой загрузки 3600 *кг* (каждая загрузка готовится отдельно). Загрузку и разгрузку автоклавов производят без понижения температуры и давления. Автоклавы могут работать и непрерывно, однако периодический принцип работы используется для упрощения контроля расхода реагентов. Загрузку и разгрузку автоклавов под давлением производят с помощью насоса, способного работать при давлении до 6,3 $Мн/м^2$ (63 *ат*), со специальными клапанами. Автоклав имеет привод, посредством которого осуществляется его вращение. Нагрев автоклавов производится острым паром, температура поддерживается около 190° С при давлении 1,4 $Мн/м^2$ (14 *ат*).

Продолжительность выщелачивания определяется крупностью загружаемого материала. Извлечение вольфрама в раствор составляет около 93%.

Дальнейшая переработка пульпы осуществляется стандартным способом. Пульпа подвергается фильтрации на трех дисковых фильтрах, оборудованных специальным приспособлением для паровой продувки кека. После двухстадийной промывки кек, содержащий около 0,12% WO_3, поступает в отвал.

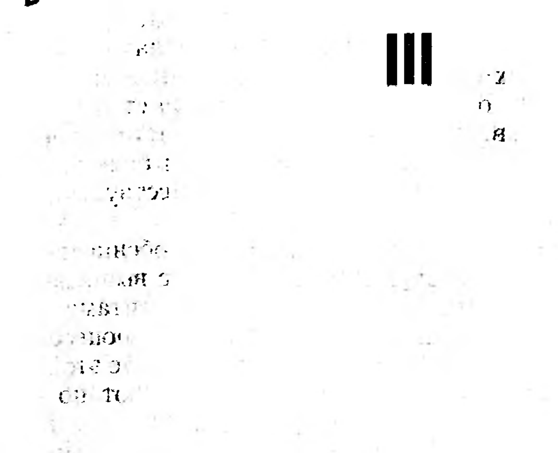
Автоклавный раствор далее направляют в 150-$м^3$ чаны для осаждения вольфрама известняком. Получаемый искусственный шеелит содержит 60—65% $CaWO_4$.

Практика работы установки Солт-Лайк-Сити доказала, что советский автоклавно-содовый метод, примененный в США, можно успешно использовать для переработки низкосортных вольфрамовых промпродуктов. Этот метод позволяет получить высокие технико-экономические показатели.

Судя по литературным данным [1], автоклавно-содовый процесс извлечения вольфрама нашел также промышленное применение в Японии. В некоторых работах автоклавный метод был значительно видоизменен [29].

[1] Японск. пат. № 6856 от 28/IV 1955; № 1207 от 27/VI 1960; № 9154 от 30/VI 1961.

ПРОЦЕССЫ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ В МЕТАЛЛУРГИИ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ



III

Металлургия тяжелых цветных металлов (меди, цинка, свинца, никеля и кобальта) представляет собой одну из наиболее старых и крупных по масштабу отраслей металлургической технологии, в которой преобладают пирометаллургические процессы. Однако в течение последнего полувека в эти традиционно «пирометаллургические» технологии все шире и шире проникают гидрометаллургические переделы, а в последние годы и автоклавная технология.

Руды тяжелых цветных металлов, как правило, представлены ассоциациями различных рудных и нерудных минералов, разделение которых при обогащении не всегда происходит достаточно полно. Стремление к выделению из полиметаллических руд высококачественных одноименных концентратов — медных, цинковых, свинцовых и др. — с неизбежностью приводит к получению некоторого количества промпродуктов — концентратов, содержащих все эти металлы в сравнимых количествах, технология переработки которых особенно сложна и дорога, а извлечение ценных компонентов ниже, чем при переработке относительно чистых богатых концентратов.

Нередки случаи, когда обогащение руд или вовсе неосуществимо (например, окисленных никелевых руд), или дает слабые результаты, так как один или все продукты обогащения фактически представляют собой коллективные концентраты. Например, при обогащении сульфидных медно-никелевых руд получают богатый медный концентрат и никель-медный концентрат, богатый пирротином.

Но и так называемые одноименные концентраты (часто называемые стандартными) всегда содержат многочисленные ценные компоненты, подлежащие извлечению. Так, постоянным компонентом сульфидных концентратов является сера; почти все они содержат благородные металлы (золото, серебро), а некоторые (например, никель-медные концентраты) — металлы платиновой группы.

Сначала автоклавные процессы разрабатывали для переработки рудных концентратов и необогатимых или труднообогатимых руд. Но вскоре в число объектов исследований были включены и некоторые полупродукты металлургических переделов, главным образом штейны, шламы и др. Исследователи настойчиво изучают эффективные способы вскрытия этих материалов с получением в голове процесса растворов и осадков, обеспечивающих высокую степень разделения ценных компонентов. Последующая переработка первичных продуктов обеспечивает получение по схеме в целом более высоких технико-экономических показателей, чем дает существующая технология.

В автоклавной технологии физико-химические особенности взаимодействия рудных и породообразующих минералов с выщелачивающими растворами и некоторыми газообразными реагентами оказывают решающее влияние на параметры и показатели процесса и на построение всей технологической схемы. Поэтому в начале этой главы изложены основные результаты исследовательских работ по изучению поведения главнейших сульфидов при окислении их в водных растворах и солей некоторых металлов в растворах при повышенных температурах и давлениях, а затем рассмотрены примеры построения технологических схем и отдельных операций.

ПОВЕДЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ

Общие сведения

Начиная разработку новой технологической операции, в нашем случае — автоклавного выщелачивания сульфидов, желательно по возможности предвидеть ее результаты. Вычисление изобарно-изотермических потенциалов возможных реакций (ΔZ°) — первый шаг для такого предвидения, не нуждающийся в обращении к экспериментам. Например, если подвергнуть окислительному выщелачиванию в воде или водном растворе серной кислоты сульфидный концентрат, содержащий пирит FeS_2 и сфалерит ZnS при температуре 100° С, то можно было бы ожидать протекания каких-либо из следующих реакций:

$$ZnS + {}^1/_2O_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + S^\circ + H_2O,$$
$$\Delta Z^\circ = -175 \text{ кдж/моль } (-41{,}7 \text{ ккал/моль});$$
$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4,$$
$$\Delta Z^\circ = -576 \text{ кдж/моль } (-137{,}2 \text{ ккал/моль});$$
$$FeS_2 + 1/2O_2 + H_2SO_4 = FeSO_4 + S_2^\circ + H_2O,$$
$$\Delta Z^\circ = -176 \text{ кдж/моль } (-47{,}8 \text{ ккал/моль});$$
$$FeS_2 + 3{}^1/_2O_2 + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4,$$
$$\Delta Z^\circ = -1175 \text{ кдж/моль } (-279 \text{ ккал/моль}).$$

При сравнении ΔZ° этих реакций представляется вероятным, что пирит будет реагировать по последней реакции, а сфалерит — с образованием сульфата цинка. По опытным же данным, как только начинается выщелачивание и появляется свободная серная кислота в растворе, сфалерит реагирует только по первой реакции, и если в процесс вводить серную кислоту извне, то выщелачивание пирита прекращается полностью.

Можно было бы привести и другие не менее разительные примеры, показывающие, что очень часто реакции выщелачивания сульфидов развиваются по направлениям, предпочтительным по кинетическим условиям, а не по тем, которые представляются более вероятными согласно термодинамическим расчетам.

Вот почему, хотя в литературе можно встретить немало попыток с помощью термодинамических расчетов предугадать ход тех или иных автоклавных процессов, сделать это уверенно можно лишь на основе всестороннего изучения закономерностей механизма и кинетики реакций. Термодинамика в этом случае помогает по уже известным направлениям химических процессов рассчитать, опять-таки в первом приближении (вследствие недостаточной точности термодинамических констант), тепловые балансы, что также весьма важно для инженерного оформления процесса.

В реальных условиях осуществления автоклавных процессов начальный период выщелачивания, характеризующийся высоким отношением суммарной поверхности частиц к объему жидкости, протекает, как правило, в условиях ощутимого недостатка растворенного кислорода («кислородное голодание»). При выщелачивании общая поверхность сульфидов сокращается, достигая теоретически нуля в конце процесса. Поскольку перемешивающие устройства обеспечивают почти неизменные условия насыщения раствора газом-реагентом, скорость первого периода выщелачивания обычно лимитируется скоростью растворения кислорода, тогда как во втором периоде в отдельных случаях имеются предпосылки для выхода процесса в стадию, скорость которой зависит от скоростей диффузионных процессов в тонком слое жидкости, прилегающем к поверхности частиц, в пористых слоях твердых продуктов реакции, окружающих сульфид (если таковые образуются), или, наконец, от скорости химических реакций.

Необходимо подчеркнуть, что часто не только общая скорость выщелачивания, но и последовательность химических реакций, состав, концентрации и выход промежуточных и конечных продуктов находятся в непосредственной зависимости от условий доставки реагентов к поверхности сульфидов. Иными словами, кинетика и механизм процесса при прочих равных условиях зависят от интенсивности насыщения пульпы газом и скорости обновления раствора вблизи поверхности частиц сульфидов, т. е. от условий массообмена.

Выщелачиванию в автоклавах подвергают тонкоизмельченные материалы, начальный размер частиц которых, как правило, менее 0,1 *мм*, а чаще менее 0,07—0,04 *мм* (что отвечает крупности

— 200 или — 325 *мин*). Взвешенные в воде или водных растворах кислот, оснований, солей эти материалы подвергают обработке при повышенных температурах и давлениях растворенными газами (чаще всего кислородом). Вследствие незначительных размеров частиц, постепенно уменьшающихся в ходе выщелачивания, скорость обтекания поверхности при перемешивании невелика даже при организации интенсивного движения пульпы в турбулентном режиме. Следовательно, ускорение процесса в промышленных аппаратах с целью вывода его в так называемый кинетический режим часто представляет непреодолимые технические трудности, а в других случаях является экономически неэффективным вследствие резкого удорожания аппаратуры и эксплуатационных расходов. Но есть случаи, когда относительно медленное течение процесса является главным условием достижения конкретных технико-экономических задач.

Сульфиды меди

Наибольшее значение имеют четыре сульфида меди — Cu_2S, CuS, $CuFeS_2$ и Cu_5FeS_4.

В природных материалах — рудах и рудных концентратах — медь обычно встречается в виде минерала халькопирита $CuFeS_2$, реже — борнита Cu_5FeS_4. Простые сульфиды — халькозин Cu_2S и ковеллин CuS обычно встречаются в рудах в незначительных количествах. Зато в полупродуктах пирометаллургических производств — штейнах, файнштейне, белом матте — медь целиком представлена в виде полусернистой — Cu_2S, а в некоторых полупродуктах гидрометаллургических производств — в виде CuS.

Выщелачивание в кислых средах халькозина впервые изучил Дж. Д. Сулливан [1] (окислитель — сульфат окиси железа). При невысоких температурах, в условиях кучного выщелачивания, было установлено протекание процесса в две стадии, существенно различающиеся по скорости. На первой (быстрой) стадии происходит окисление одновалентной меди в двухвалентную и переход первого иона меди в раствор:

$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 = CuS + CuSO_4 + 2FeSO_4, \qquad (58)$$

на второй (медленной) стадии сульфидная сера окисляется до элементарной и в раствор переходит второй ион меди:

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + S + 2FeSO_4. \qquad (59)$$

В течение последних 8—10 лет было выполнено большое число исследований теоретического и технологического характера по выщелачиванию халькозина в кислых сернокислых растворах, окислителем в которых являлся кислород под давлением от 0,07 до 2 *Мн/м²* (от 0,7 до 20 *ат*), а температура варьировала от 80 до 230° С. Результаты этих исследований можно разделить на две группы. Одна из них подтверждает протекание процесса в такие же две стадии, как показал Сулливан, другая — отрицает образование ковеллина и наличие двух стадий.

И. Г. Уоррен [2], применяя дисперсные образцы сульфидов, получил некоторые данные о поведении их при температурах 160—200° С. Исследуя природный халькозин, он отметил две стадии процесса, из которых только вторая сопровождается переходом серы в раствор. Автор высказал предположение об образовании в качестве промежуточного продукта моносульфида меди. Прямое доказательство образования последнего имеется в работе Л. В. Чугаева и И. Н. Масленицкого [3], работавших с измельченным плавленым Cu_2S. Крупность частиц составляла — 0,25 + 0,16 *мм*. Исследования проводили в растворах с концентрацией серной кислоты от 9,2 до 36,6 *г/л* в широком интервале температур — от 95 до 160° С при p_{O_2} от 0,2 до 2 *Мн/м²* (от 2 до 20 *ат*), начальное соотношение ж : т составляло 72 : 1.

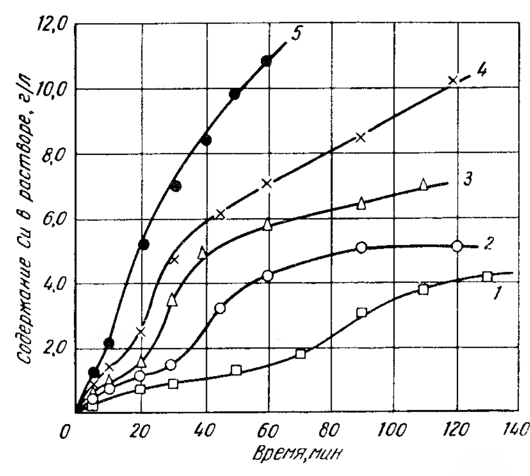


Рис. 38. Кинетика извлечения меди в раствор при окислительном выщелачивании Cu_2S [3] в растворе серной кислоты, 18,3 *г/л* H_2SO_4 при p_{O_2} = 0,5 *Мн/м²* (5 *ат*):

1 — 95° С; *2* — 115° С; *3* — 130° С; *4* — 140° С; *5* — 160° С

Переход меди в раствор имеет сложный характер (рис. 38). При всех температурах вначале наблюдается сравнительно медленный переход меди в раствор (извлечение первых 10—12% меди из навески), после чего скорость процесса резко возрастает. В опытах при температурах 95 и 115° С (кривые *1* и *2*) независимо от кислотности раствора после перехода в раствор около 45% Cu дальнейшее извлечение меди в раствор резко замедлялось. При температуре 130° С и выше (кривые *3*, *4*, *5*) авторы отметили протекание второй стадии процесса, приводившей в итоге к полному растворению сульфида. На основании изучения зависимости изменений соотношений концентраций кислоты и меди в растворе ($\Delta H_2SO_4/\Delta Cu$) в различных условиях и при разной степени извлечения меди в раствор авторы пришли к выводу о наличии следующих двух стадий окислительного выщелачивания Cu_2S:

1-я стадия:

$$Cu_2S + H_2SO_4 + {}^1/_2O_2 = CuS + CuSO_4 + H_2O; \qquad (60)$$

$\Delta H_2SO_4/\Delta Cu = 1$; $\Delta Z^\circ_{298} = -136$ *кдж/моль* (—32,3 *ккал/моль*);

2-я стадия:

$$CuS + 2O_2 = CuSO_4; \qquad (61)$$

$$\Delta H_2SO_4/\Delta Cu = 0; \ \Delta Z^{\circ}_{298} = -630 \ кдж/моль \ (-150 \ ккал/моль).$$

Остатки выщелачивания 1-й стадии подвергали анализу на элементарную серу — результат был отрицательным. Остатки 2-й стадии анализировали методом фазового рентгеновского анализа, показавшего присутствие в них CuS.

Скорость окисления Cu_2S прямо пропорциональна концентрации серной кислоты и $\sqrt{p_{O_2}}$.

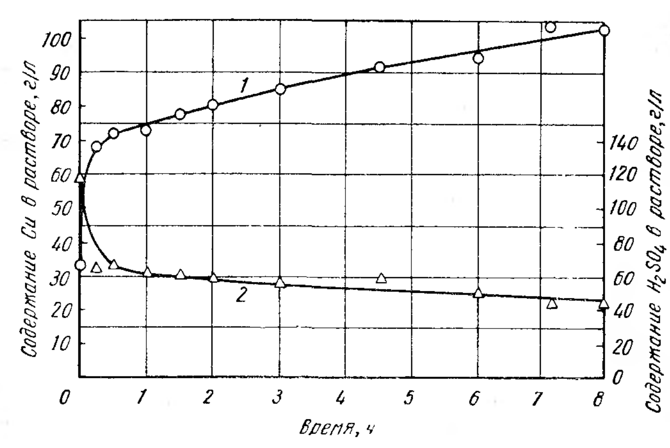


Рис. 39. Кинетика извлечения меди из белого штейна (Cu_2S) при окислительном выщелачивании в растворе серной кислоты при температуре 110° С [4]:

1 — медь; *2* — серная кислота (свободная)

Иной механизм процесса был установлен С. И. Соболем, А. Ф. Бесоловым и В. И. Горячкиным [4] при выщелачивании измельченного до —0,044 *мм* плавленого сульфида меди. Процесс проводили в исходных растворах, содержавших 100—150 *г/л* H_2SO_4 и 0—20 *г/л* Cu, при температуре 108—112° С и p_{O_2} = 0,2—0,6 *Мн/м*² (2—6 *ат*), начальное соотношение ж : т = 3,5 : 1.

Как видно из данных рис. 39, процесс резко делится на две стадии. При общей длительности его около 8 *ч* наблюдалось практически полное извлечение меди в раствор и сульфидной серы в элементарную. Длительность первой стадии, химизм которой описывается уравнением (60), составляла всего 10—15 *мин*, т. е. какие-нибудь 2—3% от общей длительности окисления.

Фазовые химический и рентгеноструктурный, а также минералогический анализ твердых продуктов выщелачивания на второй стадии показали присутствие в них S и CuS.

Поэтому вторая стадия процесса выщелачивания CuS в указанных температурных и других условиях, когда концентрация свободной серной кислоты не опускается ниже 2—3 *г/л*, вполне точно описывается уравнением

$$CuS + H_2SO_4 + {}^1/_2O_2 = CuSO_4 + S + H_2O, \qquad (62)$$

эквивалентным уравнению (59).

Следовательно, по результатам последней работы как первая, так и вторая стадии выщелачивания характеризуются отношением $\Delta H_2SO_4/\Delta Cu = 1$, т. е. по определению этого соотношения никаких выводов об изменении химизма процесса сделать было нельзя. Только подробное изучение химического и фазового состава твердого остатка и изучение кинетических закономерностей позволили однозначно установить стадийность и достоверно описать химическими уравнениями суть происходивших процессов.

Исследование в аналогичных условиях окислительного выщелачивания белого матта, проведенное Г. Н. Доброхотовым и Е. В. Майоровой [5] на литом отшлифованном куске при интенсивном перемешивании раствора, по мнению авторов, не подтвердило существования двух стадий, протекающих с образованием CuS в качестве первого твердого продукта реакции.

Авторы обнаружили лишь строго линейное накопление меди и падение концентрации кислоты в растворе и поэтому считают, что основные реакции могут быть представлены следующими уравнениями:

$$Cu_2S + 2{}^1/_2O_2 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + H_2O; \qquad (63)$$

$$Cu_2S + O_2 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + S + 2H_2O, \qquad (64)$$

причем обе эти реакции протекают одновременно и параллельно. Г. Н. Доброхотов и Е. В. Майорова не приводят обоснования причин, по которым одна молекула Cu_2S в одних и тех же условиях должна реагировать по уравнению (63), а другая по (64).

Суммарная реакция

$$2Cu_2S + 3{}^1/_2O_2 + 3H_2SO_4 = 4CuSO_4 + S + 3H_2O, \qquad (65)$$

показывающая, что лишь половина сульфидной серы халькозина превращается в элементарную, находится в очевидном противоречии с экспериментальными данными работы [4]. Скорость суммарной реакции оказалась, как и в работе Л. В. Чугаева, пропорциональной кислотности и корню квадратному из парциального давления кислорода.

Какой-либо стадиальности процесса не отмечается также в работе А. В. Клюевой, И. Ф. Худякова и В. И. Смирнова [6], изучавших кинетику растворения плавленого сульфида меди, взятого в виде крупного шлифованного куска. Это исследование проведено в растворах с низкой концентрацией серной кислоты — 0,01-н. (0,49 *г/л*). По приведенному в этом исследовании графику Аррениуса можно подсчитать величину кажущейся энергии активации процесса. Она

равна $E = 40,7$ *кдж/моль* (9,7 *ккал/моль*). Величина E процесса выщелачивания меди из Cu_2S по работе Г. Н. Доброхотова и Е. В. Майоровой равна —48 *кдж/моль* (11,41 *ккал/моль*), а Л. В. Чугаев для 1-й стадии реакции нашел, что $E = -42$ *кдж/моль* (10 *ккал/моль*). Близость этих результатов не случайна — она отражает тот простой факт, что контролирующая общую скорость процесса стадия одна и та же — реакция (60).

Поверхность образца в опытах Г. Н. Доброхотова и Е. В. Майоровой покрывалась, как отметили авторы, пленкой, состоящей из элементарной серы, сульфидов меди (которые не были идентифицированы исследователями) и шлаковых включений.

Не представляет труда, сравнивая методики и результаты всех изложенных работ, понять, почему последние две на деле не опровергают результатов предыдущих. Работая с крупным куском Cu_2S и проводя кратковременные опыты, исследователи имели образец «бесконечной» толщины (условно по сравнению с порошковидными материалами) и ни в одном опыте поэтому не разложили полностью Cu_2S и не столкнулись с резким падением скорости перехода в раствор меди после того, как в твердой фазе остается только ковеллин.

Дж. Д. Сулливан [1] нашел, что при 35° С частицы размером в несколько миллиметров растворяются с такой же скоростью, как и частицы крупностью —74 *мкм*, а куски в 12—20 *мм* — лишь немногим медленнее. Однако продолжительность его опытов составляла 20—40 суток, так что во всех случаях достигалось полное превращение Cu_2S в CuS в соответствии со стехиометрией реакции (58).

Следует обратить внимание и на следующее немаловажное обстоятельство, часто недостаточно учитываемое при постановке и обработке данных экспериментов — на плавление элементарной серы, начинающееся при невысоких температурах между 112 и 119° С. Расплавление серы приводит вследствие хорошей смачиваемости ею поверхности сульфидов к сравнительно быстрому (по масштабам технологических процессов, но не некоторых физико-химических экспериментов!) закупориванию пор, образовавшихся в пленке серы, к изоляции сульфида от раствора и к прекращению выщелачивания. Элементарная сера имеет минимум вязкости между температурами от 150 до 159° С. Поэтому, как будет показано ниже, выщелачивание по реакции (62) и ей подобным при температурах выше 112° С дает худшие результаты, чем при более низкой температуре. В этом и других случаях иногда возникает кажущееся противоречие между данными физико-химических и технологических опытов: в ряде работ [5, 6] на графиках Аррениуса, построенных для широкого интервала температур, не было замечено перелома при температурах, отвечающих точкам плавления главных аллотропических форм серы.

Из этих примеров видно, с какой щепетильностью следует подходить к выбору методики теоретического исследования и оценке его результатов.

Выщелачивание Cu_2S в аммиачных растворах изучали Я. А. Наумов и А. А. Цейдлер [7]. Авторы провели ряд опытов с измельченным до —74 *мкм* плавленым сульфидом. Было показано, что практически полное растворение навески достигалось за 3—4 *ч* при температуре 100—125° С и трехкратном по сравнению со стехиометрическим (на образование $Cu(NH_3)_4SO_4$) расходе аммиака и при 125%-ном расходе сульфата аммония. Парциальное давление кислорода составляло 1,5 *Мн/м²* (15 *ат*).

Последовательность химических процессов в твердой и жидкой частях системы не исследована.

Авторы работ [5—7] указывали на значительно более высокую скорость окислительного выщелачивания халькозина в аммиачной среде по сравнению с кислой или нейтральной, на почти полное отсутствие элементарной серы в остатках от выщелачивания. Вместе с тем они отмечали образование в растворе наряду с сульфат-ионом переменных концентраций неполностью окисленных соединений серы — тионата ($S_2O_3^{2-}$), политионатов ($S_2O_x^{2-}$) и др., чего не происходит в кислой и нейтральной средах.

При проведении физико-химических и технологических экспериментов с аммиачными растворами необходимо учитывать взрывоопасность газовых смесей аммиак—кислород—водяной пар—азот при повышенных температурах и давлениях в определенных границах концентраций компонентов [8]. Повышение содержания водяного пара и азота уменьшает опасность взрывов, но точные границы взрывоопасности пока не установлены.

Так, в промышленных условиях наиболее высокие параметры окислительных процессов в аммиачных средах применены на одном из канадских заводов [9], в технологии которого имеется операция, проводимая при температуре около 180° С и парциальном давлении воздуха 0,7 *Мн/м²* (7 *ат*) [общее давление составляет 4,9 *Мн/м²* (49 *ат*)].

В исследованиях, проведенных в Гинцветмете, по аммиачному выщелачиванию сульфидов в присутствии кислорода при температуре 200° С и $p_{O_2} = 1 - 1,5$ *Мн/м²* (10—15 *ат*) [общее давление ~5 *Мн/м²* (50 *ат*)] неоднократно наблюдали взрывы в газовой фазе [10], а в работах другого института, проведенных в аналогичных условиях, взрывы не были отмечены [11, с. 146].

Выщелачивание CuS в растворе едкого натра под давлением воздуха исследовал один из основоположников автоклавной гидрометаллургии В. Г. Тронев [1]. При температурах до 150° С наблюдали очень медленное течение процесса и резкое ускорение его около 200° С. Вплоть до 250° С раствор был окрашен в интенсивно синий цвет из-за частичного растворения гидроокиси меди с образованием купрата. При 250° С и выше раствор обесцвечивался: вся медь переходила в осадок в форме окиси. Сера переходила в раствор только в форме сульфата натрия [12].

Выщелачиванию халькопирита посвящего большое число исследований, проведенных в тех же средах, что и для халькозина. Однако

[1] В. Г. Тронев. Докторская диссертация. ИОНХ АН СССР. 1942—1943.

весьма упорный характер этого минерала, по сравнению с простыми сульфидами меди, и присутствие в его составе железа значительно усложняют методику исследования. Г. Н. Доброхотов и Е. В. Майорова изучили кинетику окислительного выщелачивания халькопирита в сернокислых растворах [13]. Методика исследования не отличалась от описанной выше [5]. На графиках, приведенных на рис. 40, видно, что скорость накопления общего железа в растворе превышает скорость накопления меди. Авторы работы [13] нашли, что скорость

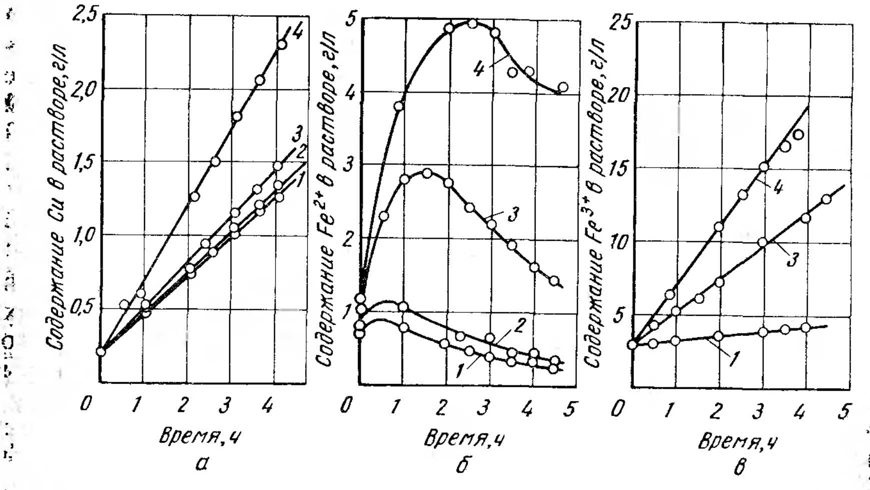


Рис. 40. Кинетика перехода меди и железа в раствор при выщелачивании халькопирита при 125° C и p_{O_2} = 1 *Мн/м²* (10 *ат*) [13]:

а — медь; *б* — Fe^{+2}; *в* — Fe^{3+}; *1* — 0,0433 *моль* H_2SO_4; *2* — 0,0427 *моль* H_2SO_4; *3* — 0,075 *моль* H_2SO_4; *4* — 0,271 *моль* H_2SO_4

растворения меди прямо пропорциональна кислотности раствора и корню квадратному из парциального давления кислорода; энергия активации равна —30 *кдж/моль* (—7,17 *ккал/моль*). Исследования проводили в пределах изменения концентрации свободной серной кислоты от 4,6 до 28 *г/л*, в области температур 125—175° C и p_{O_2} = = 0,25 — 1,5 *Мн/м²* (2,5 — 15 *ат*).

Возможный механизм процесса пытались представить исключительно по данным об изменении состава раствора. Выщелачиваемый образец рентгеновскому и другому исследованию фазового состава не подвергали. Вначале авторы предположили такую последовательность реакций:

$$CuFeS_2 + 2O_2 = CuS + FeSO_4; \quad (66)$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O, \quad (67)$$

далее реакция (61).

Затем они исключили из промежуточных стадий процесса образование CuS, в результате стало невозможно объяснить ими же обнаруженное явление опережения извлечения в раствор железа.

Иная картина механизма окислительного выщелачивания халькопирита была представлена Я. М. Шнеерсоном[1]. Выщелачиванию в кислых средах подвергали флотационные концентраты. В хвостах выщелачивания методом фазового химического анализа было установлено присутствие значительных количеств вторичных сульфидов меди, а исследование под микроскопом полированных шлифов хвостов позволило обнаружить измененные зерна халькопирита, состоящие (в разрезе) из нескольких концентрических зон: желтое ядро халькопирита окружено красно-бурой пленкой борнита, окаймленного в свою очередь тонкой синей оболочкой ковеллина.

Основываясь на этих данных, автор предлагает механизм процесса разделить на следующие три стадии:

1) частичное окисление халькопирита с выносом большего количества железа в раствор в форме сульфата закиси и образование борнита (быстрая стадия: толщина слоя борнита больше, чем ковеллина);

2) частичное окисление борнита с выносом остатка железа в раствор и образование ковеллина, сопровождающееся переходом половины меди в раствор (медленная стадия);

3) окисление ковеллина в сульфат меди (самая медленная стадия).

Но и эта схема, по-видимому, еще не полностью описывает все многообразие процессов, поскольку, как показано выше, при окислении ковеллина в кислых средах образуется элементарная сера, что особенно заметно при относительно низких параметрах выщелачивания (100—115° C).

При окислении халькопирита в среде, близкой к нейтральной, а также в аммиачных средах железо в раствор не переходит, а остается в осадке, причем в зависимости от температуры и других условий осаждается в форме водной или безводной окиси [14]. Медь переходит в раствор в форме сульфата меди $CuSO_4$ и тетрааминосульфата меди $Cu(NH_3)_4SO_4$. Скорость выщелачивания в аммиачных растворах, особенно в присутствии некоторого количества сульфата аммония, предотвращающего гидролиз комплексной соли меди, протекает со скоростью, значительно более высокой, чем в других средах.

Выщелачивание борнита в сернокислых растворах под давлением кислорода изучалось в работе [4]. Борнит выщелачивали в тех же условиях, как халькозин и халькопирит. При температуре 110° C за 5 *ч* при p_{O_2} = 0,4 *Мн/м²* (4 *ат*) в раствор извлекалось 58—73% Cu и 10,9—38,6% Fe, а при 135—140° C за 4 *ч* извлечение меди достигло почти 98%, а железа 5%, конечная кислотность составляла 21 *г/л* H_2SO_4. Сульфидная сера целиком окислялась в сульфатную.

М. Станчик и С. Рампачек [15] изучали кислотное выщелачивание ряда сульфидов меди (халькопирита, борнита и др.) в воде при тем-

[1] Я. М. Шнеерсон. Автореферат диссертации. Ленинградский горный институт. 1966.

пературе 200° С (измельченные штуфные образцы). За 30—60 *мин* под давлением воздуха достигалось практически полное извлечение меди в раствор. Во всех случаях образование ковеллина было первой стадией процесса.

В аммиачных растворах борнит, как и другие сульфиды меди, окисляется и выщелачивается весьма быстро и полно.

Сульфид цинка

Единственный сульфид цинка ZnS в природе представлен двумя главными модификациями — сфалерит и вюрцит, различающимися типами кристаллической решетки и часто содержащими в форме изоморфной примеси значительное количество (до 5—15%) железа. Исследования по выщелачиванию этих минералов почти так же многочисленны, как и по выщелачиванию сульфидов меди.

В силу специфики химических свойств самого сульфида цинка — его слабой подверженности внешним воздействиям, а также способности цинка к образованию простых и комплексных катионов и анионов в качестве растворителей была исследована обширная гамма реагентов — кислот, солей и оснований. Разложение производили как воздействием растворителя, так и кислорода. Из этой массы методов разложения ZnS для последующего промышленного использования были выбраны всего два — окислительное выщелачивание в аммиачном и сернокислотном растворе.

Окислительное выщелачивание в растворе серной кислоты было изучено рядом авторов, но исследования носили в основном характер технологического опробования. В них были сделаны важные наблюдения, позволяющие достаточно точно описать главные стадии процесса. Г. Ж. Бьерлинг [16] обнаружил, что в рассматриваемом случае реакция окисления сульфида цинка в кислой пульпе

$$ZnS + H_2SO_4 + {}^1/_2O_2 = ZnSO_4 + S + H_2O \qquad (68)$$

протекает чрезвычайно медленно и поэтому вряд ли может быть использована на практике. Этот же автор отметил, что введение в раствор ионов меди или азотной кислоты ускоряет реакцию.

Вскоре, однако, канадские ученые Ф. А. Форвард и Г. Велтман [17] предложили замкнутую по серной кислоте технологическую схему переработки цинковых концентратов, в основу которой была положена реакция (68). В Советском Союзе эта технология была впервые детально исследована в Гинцветмете И. М. Неленем [18]. Поскольку в кислой среде сульфидная сера превращается в элементарную, температура при выщелачивании не должна быть выше точки плавления серы (112° С). При несколько более высокой температуре наблюдается полное торможение процесса. Присутствие меди в растворе (оптимальная концентрация ее составляет 3—5 *г/л*) ускоряет выщелачивание. Обычно парциальное давление кислорода составляет 0,2—0,6 *Мн/м*² (2—6 *ат*). Начальная концентрация серной кислоты в растворе 100—150 *г/л*; конечная 2—4 *г/л*. В этом слу-

чае длительность выщелачивания ZnS, измельченного до крупности менее 44 *мкм*, составляет 8—10 *ч*, что обеспечивает извлечение в раствор не менее 98% Zn и превращение эквивалентного количества серы в элементарную.

По данным Й. Хисамацу и Н. Мацуко [19, с. 328], механизм процесса кислотного окислительного выщелачивания сфалерита складывается из двух главных стадий: 1) сначала происходит взаимодействие ионов водорода с ZnS с образованием иона Zn^{2+} и сероводорода; 2) при участии ионов меди идет окисление растворенного H_2S.

Ф. Хангелайн и Е. Гирш [20] исследовали возможность окисления сульфида цинка в нейтральных водных пульпах. Оказалось, что искусственный сульфид цинка, полученный осаждением сероводородом, при 105° С и парциальном давлении кислорода 1 *Мн/м*² (10 *ат*) практически инертен. Выщелачивание природного концентрата, содержащего 62,6% Zn, 32,6% S и 1,8% Fe при 190° С, давлении кислорода 1 *Мн/м*² (10 *ат*) и т : ж = 1 : 30, позволило в течение 100 *мин* перевести в раствор лишь 50% Zn. При тех же условиях извлечение цинка из более бедного концентрата (48,8% Zn, 31,6% S, 11,1% Fe) не превышало 40%. Авторы отметили каталитическое влияние ионов меди, ускоряющих окисление. Но даже в самых благоприятных режимах выщелачивания извлечение цинка из богатого концентрата не превышало 92%, а из более бедного 50%.

Подобное изучение кинетики автоклавного окислительного выщелачивания цинкового сульфидного концентрата месторождения Кваиси было проведено в Гипроникеле [21]. Исследования проводили с узкими гранулометрическими фракциями концентрата, содержащего 48,4% Zn; 0,14% Cd; 0,64% Cu; 1,83% Pb; 4,32% Fe; 27,17% S; 8,34% SiO_2; 4,61% CaO; 0,91% MgO; 0,46% Al_2O_3. Скорость растворения сульфида цинка в нейтральных или близких к нейтральным растворах была определена пропорциональной парциальному давлению кислорода в степени 0,5. Растворение концентрата при высоких значениях pH протекало в основном по реакции

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4. \qquad (69)$$

Развитие этого процесса тормозилось образованием на частицах концентрата поверхностных пленок, состоящих из основных солей цинка и железа. При низких значениях pH раствора происходило выделение элементарной серы по реакции (68).

Добавки $CuSO_4$ в нейтральный раствор при выщелачивании ZnS всегда приводили к резкому подкислению, что авторы работы [21] объясняли последовательным протеканием быстрой реакции

$$5ZnS + 8CuSO_4 + 4H_2O = 5ZnSO_4 + 4Cu_2S + 4H_2SO_4 \qquad (70)$$

и медленной (63), в сумме дающих реакцию (69), в продуктах которой нет свободной серной кислоты.

На рис. 41 показаны зависимости скорости окисления сульфидов цинка и меди в нейтральных растворах по данным работы [21]; было найдено, что кажущаяся энергия активации реакции (69)

составляет 73,0 *кдж/моль* (или 17,35 *ккал/моль*). Оптимальная кислотность раствора при выщелачивании отвечает величине pH порядка 2—4. Влияние различных добавок в водную пульпу на скорость выщелачивания сфалерита при окислении его кислородом показано на рис. 42. Каталическое действие меди наиболее эффективно в количествах до 0,4 *г* на 1 $м^2$ начальной поверхности сульфида цинка. По расчетам Г. Н. Доброхотова, это в 100—150 раз больше количества, необходимого для образования монослоя субсульфида меди. Поэтому в процессе катализа значительная часть меди постоянно находится в растворе.

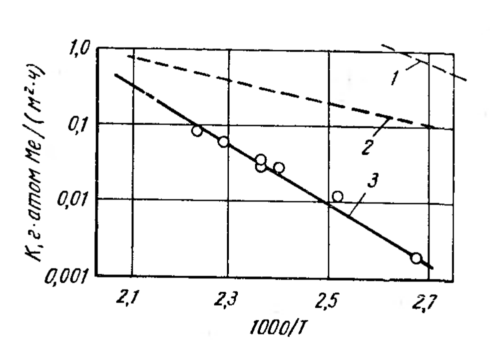


Рис. 41. Зависимость скоростей окислительного выщелачивания сульфидов цинка и меди в нейтральных растворах от температуры [21]:
1 — Cu_2S; *2* — $CuFeS_2$; *3* — ZnS

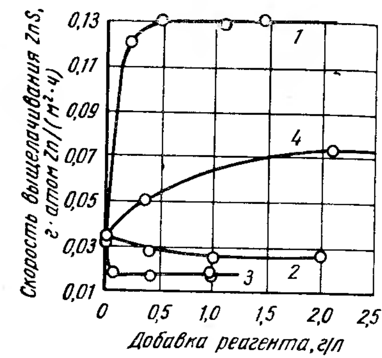


Рис. 42. Влияние добавок $CuSO_4$ (*1*), CaO (*2*), $MgSO_4$ (*3*) и H_2SO_4 (*4*) в раствор на скорость выщелачивания ZnS при температуре 150° С и p_{O_2} = 0,75 *Мн/м²* (7,5 *ат*) [21]

Процесс этот при температуре 102° С, p_{O_2} = 0,05 — 0,15 *Мн/м²* (0,5—1,5 *ат*), в 10%-ном растворе серной кислоты с добавками и без добавок катализаторов (ионов Cu^{2+}, Fe^{2+} и азотной кислоты) исследовал также Окамура [19, с. 326].

Кинетику и механизм окислительного выщелачивания сфалерита в аммиачных растворах исследовали И. М. Нелень и С. И. Соболь [22]. Большое место в этих исследованиях было уделено изучению каталитического влияния меди [1]. В присутствии последней катализ, вероятнее всего, может протекать по двум схемам:

I схема:

$$ZnS + Cu(NH_3)_4^{2+} = Zn(NH_3)_4^{2+} + CuS \quad (71)$$

$$CuS + 4NH_4OH + 2O_2 = Cu(NH_3)_4^{2+} + SO_4^{2-} + 4H_2O \quad (72)$$

$$ZnS + 4NH_4OH + 2O_2 = Zn(NH_3)_4^{2+} + SO_4^{2-} + 4H_2O; \quad (73)$$

[1] Напомним читателям, что впервые это явление было обнаружено Г. А. Разуваевым с сотрудниками при изучении факторов, влияющих на скорость окислительного выщелачивания сульфида мышьяка в растворах едкого натра [23].

II схема:

$$ZnS + 8Cu(NH_3)_4^{2+} + H_2O = 8Cu(NH_3)_2^{+} +$$

$$+ Zn(NH_3)_4^{2+} + SO_4^{2-} + 8NH_4^{+} + 4NH_3 \quad (74)$$

$$8Cu(NH_3)_2^{+} + 16NH_3 + 2O_2 + 4H_2O = 8Cu(NH_3)_4^{2+} + 8OH^{-} \quad (75)$$

$$ZnS + 4NH_4OH + 2O_2 = Zn(NH_3)_4^{2+} + SO_4^{2-} + 4H_2O. \quad (73)$$

Если в пульпе при окислительном выщелачивании отсутствует медь, то протекает прямая реакция (73). В присутствии меди процесс усложняется рядом промежуточных ступеней, обеспечивающих значительное ускорение выщелачивания. Исследователи изучили кинетику как прямого, так и катализированного процесса. На рис. 43 и 44 показано влияние основных факторов на скорость прямой реакции. Кажущаяся энергия активации ее составляет 51,7 *кдж/моль*

Рис. 43. Зависимость скорости прямой реакции (73) окислительного выщелачивания сфалерита от температуры [22] при p_{O_2} = 5÷36(*ат*) и содержании в растворе 41 *г/л* NH_3; 77 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$

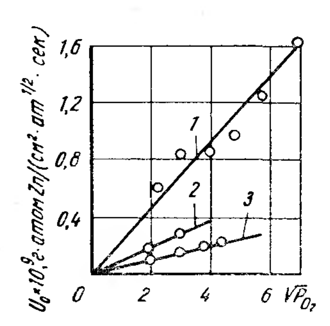


Рис. 44. Зависимость абсолютной скорости прямой реакции окислительного выщелачивания сфалерита от парциального давления кислорода при 112° С [22]:
1 — 41 *г/л* NH_3; *2* — 41 *г/л* NH_3 + 20 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$; *3* — 41 *г/л* NH_3 + 200 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$

(или 12,35 *ккал/моль*). Скорость окисления сфалерита прямо пропорциональна корню квадратному из парциальной упругости кислорода над раствором, что указывает на то, что кислород в атомарном состоянии является участником ступени, контролирующей общую скорость реакции. Интересно отметить, что с повышением концентрации аммиака и понижением концентрации сульфата аммония скорость окисления сфалерита возрастает (рис. 45). Как было установлено авторами [24], в такой же зависимости от этих компонентов находится растворимость кислорода в аммиачных растворах (см. рис. 76), что дает основание предполагать, что влияние этих факторов сводится, в конечном итоге, к изменению концентрации кислорода

в растворе (при условии насыщения раствора кислородом до предела растворимости). В гл. IV приводятся результаты кинетических исследований окислительного выщелачивания молибденита, в которых было отчетливо выявлено, что изменения концентрации компонентов

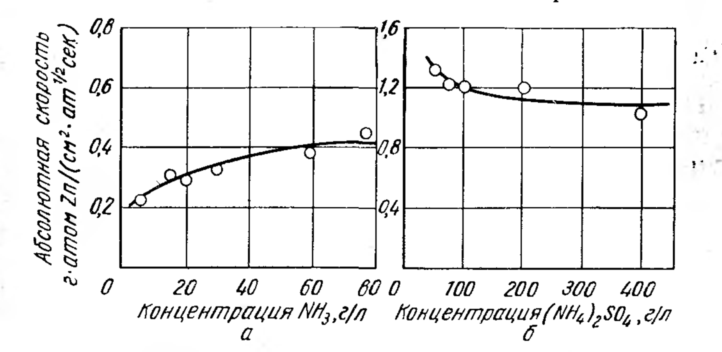


Рис. 45. Зависимость абсолютной скорости прямой реакции окислительного выщелачивания сфалерита от концентрации аммиака (*а*) и сульфата аммония (*б*) в растворе при 130° С [22]:
а — p_{O_2} = 0,5 *Мн/м²* (5 *ат*), 77 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$; *б* — p_{O_2} = 0,9 *Мн/м²* (9 *ат*), 41 *г/л* NH_3

раствора часто оказывают влияние на скорость окисления не непосредственно, а косвенным путем — через изменение предела растворимости газообразного реагента — кислорода. Можно думать, что и действие «нейтральной» для процесса соли — сульфата магния — имеет такой же механизм (рис. 42).

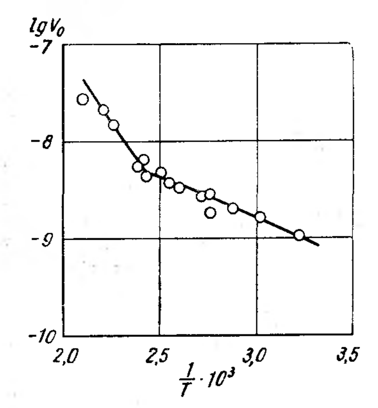


Рис. 46. Зависимость абсолютной скорости реакции (71) обменного разложения сфалерита с аммиакатом меди в растворе, содержащем 5,2 *г/л* Cu^{2+} и 45,5 *г/л* NH_3 своб [22], от температуры

Опыты по изучению реакции (71) обменного разложения проводили в условиях, исключающих возможность протекания реакции прямого окисления, т. е. при отсутствии кислорода. Результаты этих опытов (рис. 46) показывают, что повышение температуры значительно ускоряет реакцию между сфалеритом и аммиакатом двухвалентной меди. Энергия активации изменяется от 16,8 до 58,0 *кдж/моль* (от 4,0 до 13,8 *ккал/моль*).

С увеличением концентрации аммиаката двухвалентной меди скорость обменной реакции растет, постепенно приближаясь к некоторому предельному значению (рис. 47).

В топохимическом отношении реакция двухвалентной меди с сульфидом цинка сводится к замещению иона цинка в кристаллической решетке сфалерита близким по размеру (радиусу r_i) ионом двухвалентной меди [для Zn^{2+} r_i = 0,074 *нм* (0,74 Å), для Cu^{2+} r_i =

= 0,072 *нм* (0,72 Å)]. Обменная реакция сфалерита с ионом одновалентной меди менее вероятна в силу значительного различия ионных радиусов Cu^+ [для $Cu^+ r_i$ = 0,096 *нм* (0,96 Å)] и Zn^{2+}. Кроме этого, сульфид одновалентной меди Cu_2S по структуре кристаллической решетки резко отличен от сфалерита. По данным опытов, аммиакат одновалентной меди с сульфидом цинка практически не взаимодействует. Далее было установлено, что с повышением концентрации аммиака скорость реакции (71) растет (рис. 48). Для объяснения этого факта авторы предположили возможность растворения ZnS в аммиаке при повышенных температурах с образованием сернистого аммония и окисления сульфид-иона аммиакатом

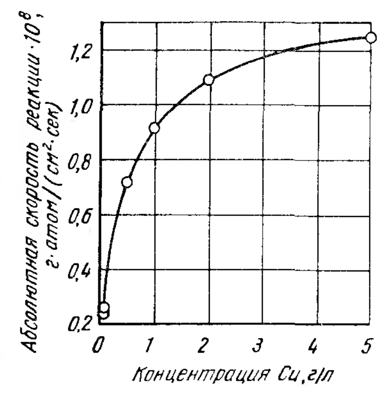


Рис. 47. Зависимость абсолютной скорости реакции (71) от концентрации меди при 130° С и концентрации в растворе 41 *г/л* $NH_{3своб}$ и 77 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ [22]

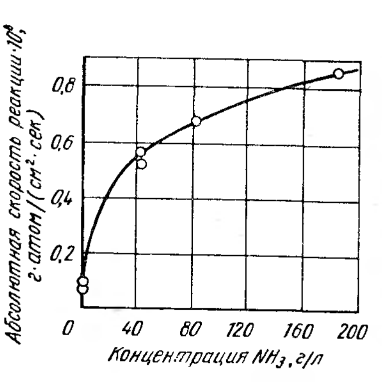


Рис. 48. Зависимость абсолютной скорости реакции (71) от концентрации аммиака при 130° С и концентрации в растворе 0,5 *г/л* Cu^{2+} и 77 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ [22]

двухвалентной меди с образованием Cu_2S (или аммиаката одновалентной меди) и иона SO_4^{2-}, а также $S_2O_3^{2-}$, $S_3O_6^{2-}$ и других ненасыщенных соединений серы. Присутствие последних экспериментально подтверждается во всех процессах окислительного выщелачивания сульфидов меди, никеля, железа и других металлов в аммиачных растворах, особенно при умеренных температурах и давлениях кислорода.

Сопоставление скоростей прямой (73) и обменной (71) реакций показано в табл. 25. Видно, что скорость обменной реакции в растворах, содержащих 2,4-н. NH_3 + 2,9-н. $(NH_4)_2SO_4$ значительно превышает скорость прямого окисления сфалерита.

Весьма активный свежеосажденный сульфид меди, образующийся по реакции обменного разложения, окисляется значительно легче природного сфалерита.

Одновременно с топохимической реакцией (71) идет окислительно-восстановительная (74), при которой минерал окисляется за счет восстановления двухвалентной меди до одновалентной.

Таблица 25

Сопоставление скоростей перехода цинка в раствор по различным реакциям 10^8, *г-ион/(см²·сек)*,

Температура °C	v_1 реакции (73) при $p_{O_2} = 0{,}9$ *Мн/м²* (9 *ат*)	v_2 реакции (71) при концентрации Cu 0,5 *г/л*	v_Σ перехода цинка в раствор при концентрации 0,5 *г/л* Cu и $p_{O_2} = 0{,}9$ *Мн/м²* (9 *ат*)
57	0,00138	0,00885	0,0332
82	0,0062	0,057	0,13
130	0,101	0,60	1,275
180	0,442	2,29	20,3

Процесс развивается по обоим механизмам, причем относительная доля каждого из них определяется условиями его осуществления.

В реальных условиях окислительного выщелачивания цинковых концентратов скорость перехода цинка в раствор является сложной функцией скоростей прямой и каталитических реакций. Как видно по данным табл. 25, суммарная скорость окисления сфалерита v_Σ в 5—30 раз превышает скорость прямой реакции v_1.

Таким образом, увеличение скорости окисления сфалерита введением в раствор оптимального количества меди практически гораздо рациональнее, чем повышение парциального давления кислорода или температуры.

Помимо рассмотренных выше примеров окислительного выщелачивания сульфида цинка, в литературе появляются материалы, свидетельствующие о попытках ряда исследователей создать различные автоклавные технологические схемы переработки сульфидного цинкового сырья без участия кислорода в головной операции. Поэтому исследуют, например, такие реакции:

$$ZnS + 2HCl \rightleftarrows ZnCl_2 + H_2S;$$

$$ZnS + H_2SO_4 \rightleftarrows ZnSO_4 + H_2S$$

или

$$ZnS + 4NaOH \rightleftarrows Na_2ZnO_2 + Na_2S + 2H_2O. \quad (76)$$

Не рассматривая здесь кинетических характеристик этих реакций, поскольку большинство исследований проводилось на промышленных концентратах, мы ниже приведем примеры соответствующих технологических схем и их краткую характеристику.

Сульфиды никеля и кобальта

Автоклавные методы переработки сульфидных никелевых и кобальтовых рудных концентратов и полупродуктов пиро- и гидрометаллургических процессов от переработки различных руд нашли уже значительное применение в промышленности. Поэтому представляет непосредственный интерес рассмотрение главных закономерностей окислительного выщелачивания природных и искусственных сульфидов никеля и кобальта.

В сульфидных рудах (как правило, это медно-никелевые руды) никель присутствует чаще всего в форме минерала пентландита, представляющего собой твердый раствор сульфидов никеля и железа (Ni, Fe) S с переменным соотношением никеля к железу, в котором часть ионов никеля и железа замещается кобальтом. Как правило, пентландит настолько тесно связан с пирротином Fe_7S_8, что выделение чистого пентландита для исследовательских целей практически невозможно. Изредка никель в природе образует минерал миллерит NiS, не имеющий серьезного промышленного значения; осажденный в некоторых гидрометаллургических процессах никель и кобальт кристаллизуются в форме твердого раствора (Ni, Co) S с параметрами решетки миллерита. В продуктах плавки — роштейнах и файнштейнах — никель присутствует в форме Ni_3S_2, часть никеля может замещаться кобальтом. В природе и продуктах плавки, богатых кобальтом, последний изредка присутствует в форме минерала линнеита Co_3S_4.

Кислотное окислительное выщелачивание природных сульфидов никеля и искусственного миллерита было недавно изучено Я. М. Шнеерсоном, И. Ю. Лещем и Л. М. Фруминой [25, 26].

Исследование кинетики выщелачивания проводили на измельченных материалах (крупность 100% — 74 *мкм*). Основной интерес в этой работе представляет выяснение влияния постоянных спутников сульфидов никеля в рудах и концентратах (пирротина и магнезиальных силикатов — породообразующих минералов — серпентинита, оливина, пироксена, перидотита) на переход никеля в раствор. Исследование влияния основных факторов проводили в интервале температур от 80 до 160° C (базовая температура 110° C) при давлениях кислорода от 0,07 до 2 *Мн/м²* (от 0,7 до 20 *ат*) и начальных концентрациях серной кислоты от 0 до 30 *г/л* на материалах, содержавших различные относительные количества перечисленных выше сопутствующих компонентов.

Пирротин заметно тормозит развитие перехода никеля, кобальта и меди в раствор (рис. 49), так как он обладает значительно более высокой растворимостью по сравнению с сульфидами последних (табл. 26). Простые сульфиды железа — пирротин и троилит (FeS) — обусловливают протекание обменных реакций, например:

$$Ni^{2+} + FeS \rightleftarrows NiS + Fe^{2+}.$$

Чтобы извлечение цветных металлов в раствор достигло заданной величины (обычно ≥90%), необходимо обеспечить практически полное окисление сульфидов железа.

Образование миллерита при выщелачивании пентландита было доказано рентгеновским фазовым анализом. Было также установлено, что пентландит выщелачивается гораздо быстрее миллерита.

При окислительном выщелачивании пирротина железо постепенно окисляется и гидролизуется, а раствор подкисляется вследствие образования серной кислоты. Кислота взаимодействует с магнезиальными силикатами и нейтрализуется по мере ее образования. Сульфат магния переходит в раствор, а в осадке остается гель кремнекислоты. Наиболее быстро разлагаются серпентин $H_4Mg_3Si_2O_9$ и оливин $[Mg, Fe]_2SiO_4$. При температуре 160° С и pH $\leqslant 2$ полное разложение их достигается за 1 *ч*. Значительно медленнее разлагается пироксен $[CaMg](SiO_3)_2$, что объясняется присутствием в его составе кальция, образующего при выщелачивании пленку из гипса. Степень разложения пироксена обычно не превышает 40%. Таким образом, при автоклавном выщелачивании следует учитывать расход серной кислоты на 100%-ное разложение оливина и серпентина (с образованием $MgSO_4$) и извлечение 40% Mg, входящего в состав пироксена.

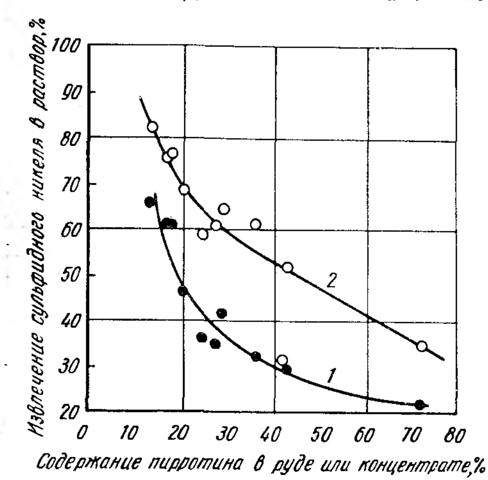


Рис. 49. Зависимость скорости выщелачивания никеля от содержания пирротина в сырье (аналогичные зависимости получены при выщелачивании кобальта и меди) при 100° С, $p_{O_2}=2{,}0$ *Мн/м²* (20 *ат*) и соотношении ж : т = 10 : 1 [26]:
1 — 15 *мин*; *2* — 30 *мин*

Рассматриваемые процессы не только повышают pH раствора, но и связывают в осадок часть уже выщелоченных цветных металлов. Это явление аналогично процессам, протекающим в природных условиях и приводящим, в частности, к образованию некоторых месторождений окисленных никелевых руд [28].

Результаты опытов, описанных в работах [25, 26], по изучению влияния на степень разложения магнезиальных силикатов pH среды температуры и концентрации никеля и меди в растворах привели авторов к следующим выводам:

1) степень поглощения цветных металлов при прочих равных условиях зависит от pH раствора (рис. 50); от незначительной при высокой кислотности при pH в интервале 2,0—2,5 она скачкообразно увеличивается, достигая предела, прямо пропорционального количеству силикагеля, образующегося на единицу массы исходного минерала;

2) содержание цветного металла в силикатном остатке от выщелачивания магнезиальных минералов зависит от концентрации цветного металла в растворе (рис. 51);

3) последовательность поглощения металлов соответствует их положению в ряду гидролиза сульфатов;

4) поглощение металлов при низких температурах ($\leqslant$100° С) носит обратимый характер, с повышением температуры значительно увеличивается доля (рис. 52) и прочность захвата; извлечение

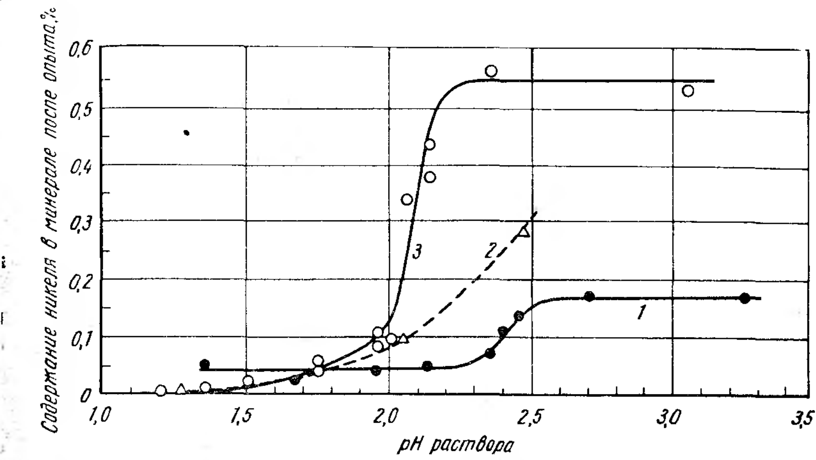


Рис. 50. Зависимость степени поглощения никеля из раствора породообразующими минералами от pH [26]:
1 — пироксен; *2* — оливин; *3* — серпентинит

связанного металла требует высокой температуры (более 160° С) и кислотности раствора (выше 20 *г/л*);

5) медь сорбируется более прочно, чем никель и кобальт.

Итак, влияние сульфидов железа и минералов пустой породы на кислотный режим при выщелачивании сульфидных никелевых руд и концентратов прямо противоположно: пирротин и троилит подкисляют, а магнезиальные силикаты подщелачивают раствор.

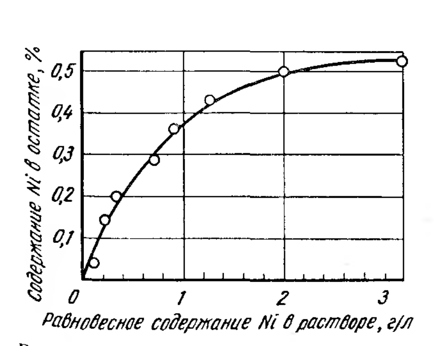


Рис. 51. Равновесие сорбции никеля серпентинитом [26]

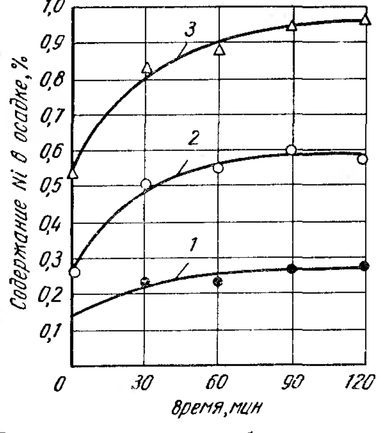


Рис. 52. Кинетика сорбции никеля серпентинитом при различных температурах [26]:
1 — 120° С; *2* — 140° С; *3* — 160° С

Повышение кислотности ускоряет выщелачивание цветных металлов и снижает их потери, происходящие в результате хемосорбции силикагелем. Присутствие сульфидов железа тормозит процесс вследствие образования вторичных сульфидов цветных металлов. Для полного извлечения цветных металлов вторичные сульфиды их должны быть полностью окислены. Таким образом, величина извлечения в раствор никеля и других металлов за определенный промежуток времени зависит от отношения содержаний в руде или концентрате пирротина к растворимой окиси магния $FeS_{пиррот}/MgO_{раств} = \alpha$.

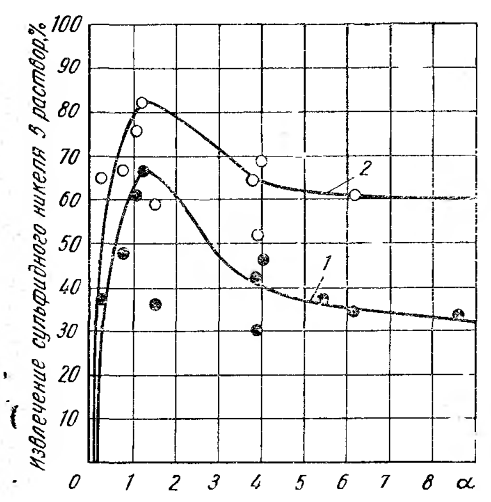


Рис. 53. Зависимость извлечения при выщелачивании сульфидного никеля из сырья, содержащего пирротин и магнезиальные минералы от α [26]:
1 — 15 *мин*; 2 — 30 *мин*

Исследование выщелачивания двенадцати образцов сульфидных медно-никелевых руд и концентратов всех месторождений Советского Союза при 110° C, $p_{O_2} = 2$ *Мн/м²* (20 *ат*), ж : т = 10 : 1 и 5 *г/л* H_2SO_4 в растворе позволило установить, что извлечение никеля имеет максимум при $\alpha \approx 1,2$ (рис. 53). Выщелачивание сырья с $\alpha < 1,2$ характеризуется развитием хемосорбции цветных металлов силикагелем, снижающим их извлечение в раствор, тогда как переработка сырья с $\alpha > 1,2$ отличается развитием осаждения вторичных сульфидов. Принципиальное отличие второй группы сырья от первой заключается в том, что увеличением длительности выщелачивания извлечение цветных металлов может быть поднято почти до максимума, в то время как для первой группы сырья таким путем можно лишь увеличить сорбцию цветных металлов силикагелем.

На основании приведенных закономерностей, не прибегая к эксперименту, по данным химических и минералогических анализов можно определить целесообразность применения кислотного окислительного выщелачивания к тому или иному виду сырья. Неприемлемое для непосредственного выщелачивания сырье должно быть вначале подвергнуто соответствующей пирометаллургической обработке, улучшающей его состав.

Кислотное окислительное выщелачивание плавленого сульфида никеля Ni_3S_2 изучено Л. В. Чугаевым и И. Н. Масленицким [3] на измельченном материале. При температуре 125° C, $p_{O_2} = 0,5$ *Мн/м²* (5 *ат*) и концентрации серной кислоты 8 *г/л* выщелачивание протекало в две стадии:

$$Ni_3S_2 + H_2SO_4 + {}^1/_2O_2 = 2NiS + NiSO_4 + H_2O; \qquad (77)$$

$$NiS + 2O_2 = NiSO_4. \qquad (78)$$

Превращение Ni_3S_2 в миллерит заканчивалось в течение 15 *мин*. Химическим и рентгеновским фазовым анализом было доказано, что остаток от выщелачивания состоял почти целиком из NiS.

Предположение о возможности образования элементарной серы при окислительном выщелачивании Ni_3S_2 в сильнокислой среде, например по реакции

$$Ni_3S_2 + 3H_2SO_4 + 1^1/_2O_2 =$$

$$= 3NiSO_4 + 2S^\circ + 3H_2O, \qquad (79)$$

было опровергнуто анализами остатков на элементарную серу: серы в остатках не оказалось. Было отмечено, что реакция (78) протекает медленнее, чем (77). Изменяя p_{O_2}, можно регулировать в широких пределах скорость реакции (77), максимум скорости имеет место при $p_{O_2} = 0,8$ *Мн/м²* (8 *ат*), тогда как скорость реакции (78) при этом достигает предела (рис. 54).

Рис. 54. Зависимость скорости окислительного выщелачивания Ni_3S_2 от p_{O_2} при 125° C и концентрации H_2SO_4 17,8 *г/л* [3]:
1 — первый период — реакция (77);
2 — второй период — реакция (78)

Ранее механизм и кинетику обсуждаемого процесса изучали Г. Н. Доброхотов[1] и А. В. Клюева, И. Ф. Худяков и В. И. Смирнов [6] по одной и той же методике: растворение геометрически правильных образцов сульфида, реакционная поверхность которых предполагается известной и неизменной в течение опыта.

Г. Н. Доброхотов исходил из следующей схемы окислительного растворения сульфидов металлов при повышенных температурах и давлениях кислорода, по которой параллельно протекают реакции:

$$MeS + H_2SO_4 + {}^1/_2O_2 = MeSO_4 + S^\circ + H_2O \qquad (80)$$

и

$$MeS + 2O_2 = MeSO_4. \qquad (81)$$

В процессе выщелачивания сульфида доля каждой из этих реакций определяется соотношением их скоростей и зависит, по данным Г. Н. Доброхотова, от выбранных параметров растворения. Так, повышение кислотности раствора (рис. 55) и снижение парциального

[1] Г. Н. Доброхотов. Автореферат. Докт. диссертация. ЛГИ — Гипроникель. 1965.

давления кислорода (рис. 56) сопровождаются понижением x — доли окисления сульфидной серы до сульфатной. Изменение температуры процесса приблизительно в равной степени изменяет скорости каждой из этих реакций и не сказывается, таким образом, на распределении серы по продуктам выщелачивания.

Г. Н. Доброхотов констатировал резкое увеличение общей скорости растворения сульфида при повышении концентрации кислоты до 4—5 *г/л* (рис. 57). Дальнейшее увеличение кислотности ускоряло процесс в значительно меньшей степени. Было найдено, что общая скорость растворения прямо пропорциональна корню квадратному из парциального давления кислорода. Влияние температуры на скорость растворения описывалось уравнением Аррениуса [ε = 27,2 *кдж/моль* (6,49 *ккал/моль*)].

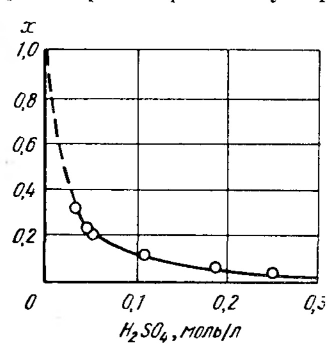


Рис. 55. Зависимость доли окисления сульфидной серы файнштейна до сульфатной от кислотности раствора при p_{O_2} = 1 *Мн/м²* (10 *ат*) [34]

А. В. Клюева, И. Ф. Худяков и В. И Смирнов показали, что скорость растворения плавленого сульфида никеля не зависит от кислотности раствора даже при низкой концентрации кислоты, что не согласуется с результатами Г. Н. Доброхотова.

Графики на рис. 55—57 построены по данным химических анализов раствора, поскольку методика опытов исключала возможность проведения количественного определения состава твердых продуктов, а качественный анализ (например, фазовый рентгеновский) не применяли.



Рис. 56. Зависимость доли x от p_{O_2} [34]

График перехода $S^{2-} \rightarrow S^{\circ}$ является поэтому расчетным. Такое истолкование Г. Н. Доброхотовым химизма процесса растворения формально, что легко видеть при сравнении реакций (77) и (78) с реакциями (80) и (81): по расчету получен не выход элементарной серы, а количество сульфидной серы, связанной никелем в форме миллерита.

Аммиачное окислительное выщелачивание пентландита изучали канадские ученые Ф. А. Форвард и др. [29] в связи с разработкой технологии гидрометаллургического завода Шерритт Гордон, описываемой далее.

Выщелачивание при невысоких параметрах [температуре от 49 до 104° С, p_{O_2} от 0,07 до 0,28 *Мн/м²* (от 0,7 до 2,8 *ат*)] и высоких концентрациях аммиака и сульфата аммония характеризуется на начальной стадии обилием свежего сульфида и недостатком кислорода в растворе. Изучение хода выщелачивания пентландито-пирротинового концентрата в этих условиях позволило авторам предположить следующую последовательность реакций:

$$NiS \cdot FeS + FeS + 7O_2 + 10NH_3 + 4H_2O = Ni(NH_3)_6SO_4 + \\ + 2Fe_2O_3 \cdot H_2O + 2(NH_4)_2S_2O_3; \quad (82)$$

$$2(NH_4)_2S_2O_3 + 2O_2 = (NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2SO_4; \quad (83)$$

$$(NH_4)_2S_3O_6 + 2O_2 + 4NH_3 + H_2O = \\ = NH_4 \cdot SO_3 \cdot NH_2 + 2(NH_4)_2SO_4. \quad (84)$$

Сульфидная сера при выщелачивании не превращается непосредственно в сульфатную [хотя по реакции (82) это и можно было бы предположить], а претерпевает ряд превращений, постепенно все более и более окисляясь в растворе. Первым продуктом окисления, по данным Форварда, будет тиосульфат ($S_2O_3^{2-}$), окисляющийся затем до тионата ($S_xO_6^{2-}$)*, который далее окисляется до сульфата (SO_4^{2-}) и сульфамата ($NH_2 \cdot SO_3^-$). На рис. 58 показано изменение концентраций неполностью окисленных соединений серы в растворе в рассматриваемых условиях, а на рис. 59 — механизм основных реакций при выщелачивании. Образование слоя гидроокиси железа на поверхности частиц пентландита ведет не только к созданию диффузионного барьера, замедляющего выщелачивание никеля, но и к потере части выщелоченного никеля вследствие вторичных реакций образования гидроферритов практически всех цветных металлов (особенно кобальта, никеля, цинка), состав которых описывается формулой $MeO \cdot Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ [34]. Повышение концентрации свободного аммиака в растворе, сдвигая влево равновесие реакций распада комплексных катионов, способствует уменьшению этого процесса (рис. 60 и 61). Повышение температуры влияет в противоположном направлении.

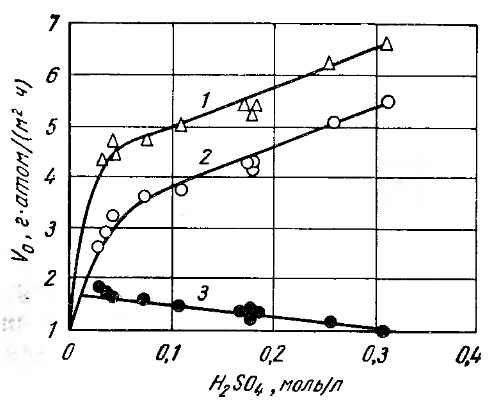


Рис. 57. Влияние кислотности среды на абсолютную скорость окислительного выщелачивания никелевого файнштейна при p_{O_2} = 1,0 *Мн/м²* (10 *ат*) [34]:

1 — Ni; 2 — $S^{2-} \rightarrow S$; 3 — $S^{2-} \rightarrow S^{6+}$

* Где x = 3—6.

Выщелачивание плавленого сульфида никеля и медно-никелевого штейна исследовали А. Я. Наумов и А. А. Цейдлер [7], С. И. Соболь и В. И. Спиридонова [30], установившие необходимость введения в исходный раствор не только достаточного количества амми-

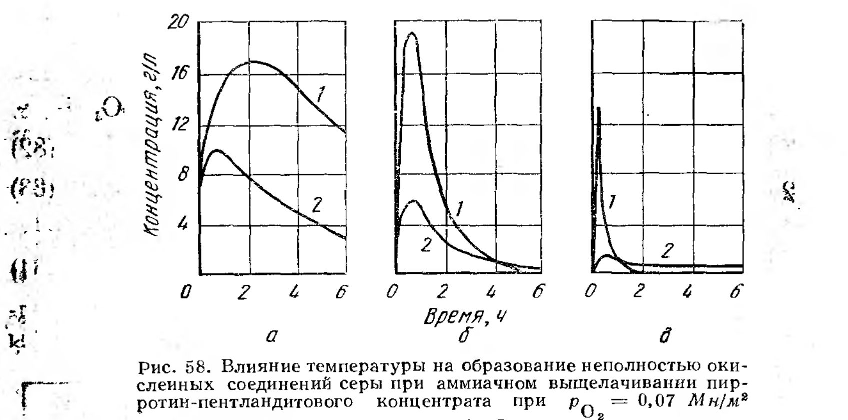


Рис. 58. Влияние температуры на образование неполностью окисленных соединений серы при аммиачном выщелачивании пирротин-пентландитового концентрата при $p_{O_2} = 0{,}07$ *Мн/м*² (0,7 *ат*) [29]:

а — 49° С; *б* — 79° С; *в* — 104° С; *1* — $S_xO_6^{2-}$; *2* — $S_2O_3^{2-}$

ака, но и сульфата аммония. Последний должен присутствовать в растворах и для компенсации дефицита серы, имеющего место при выщелачивании Ni_3S_2 и сплавов $Ni_3S_2—Cu_2S$, и как средство предотвращения гидролиза комплексных аммиакатов [31—32].

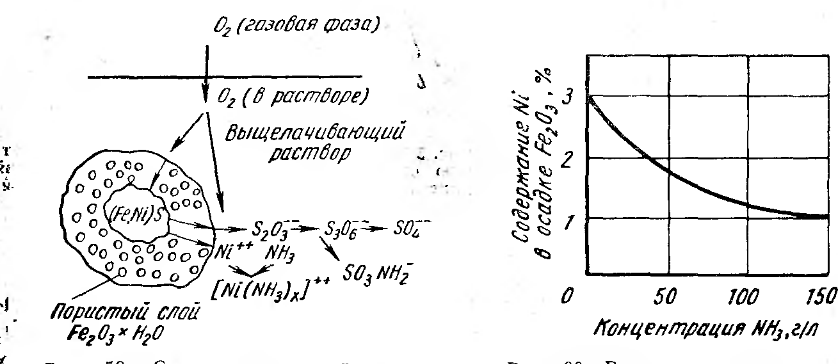


Рис. 59. Схема развития процессов выщелачивания частицы никелевого концентрата (по Ф. Форварду)

Рис. 60. Влияние концентрации свободного аммиака на соосаждение никеля с железом [29]

Интересно отметить, что в исследовании [30] было установлено образование при выщелачивании небольшого количества элементарной серы. Это позволяет предположить, что первой, хотя и достаточно быстрой, стадией окисления сульфидной серы является в данных условиях образование элементарной серы, которая затем растворяется в щелочной среде при повышенной температуре, обуслов-

ливая протекание в растворе ряда реакций, приведенных выше [83, 84], бесспорно, не исчерпывающих всего многообразия стадий окисления серы от S° до S^{6+}.

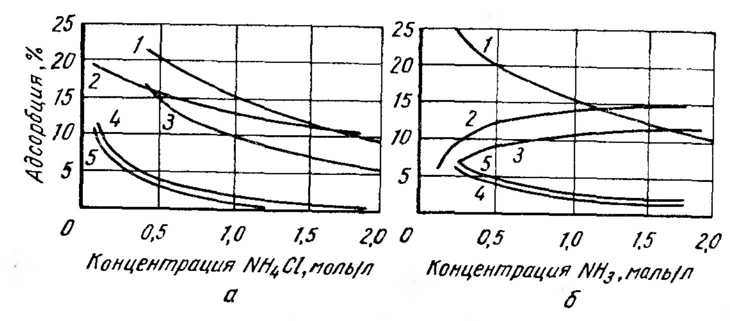


Рис. 61. Соосаждение некоторых катионов с гидроокисью железа в зависимости от концентрации аммиака (*б*) и аммонийной соли (*а*), по данным И. М. Кольтгоффа и Л. Г. Оверхользера [34]:

1 — Co; *2* — Ca; *3* — Mg; *4* — Zn; *5* — Ni

Ряд динамических характеристик перехода в раствор никеля и кобальта при окислительном аммиачном выщелачивании плавленых Ni_3S_2 и Co_3S_4 получили А. Я. Наумов и А. А. Цейдлер [7].

Сульфиды железа

В природном сырье — сульфидных рудах и рудных концентратах — железо присутствует в основном в форме пирита (FeS_2) и пирротина (Fe_7S_8), а в продуктах плавки — в форме троилита (FeS). Поведение сульфидов железа в автоклавных процессах представляет значительный интерес по ряду причин. Во-первых, те или иные структурно свободные сульфиды железа присутствуют почти во всех видах сульфидных материалов, подвергаемых переработке. Во-вторых, железо входит в состав ряда сульфидов цветных металлов как стехиометрически определенный компонент (например, в халькопирит, борнит и др.) или как изоморфная примесь (в сульфидах цинка, никеля и др.). В-третьих, сульфиды железа можно рассматривать как самостоятельный сырьевой объект (например, пиритные концентраты и руды).

К сожалению, описание обстоятельных исследований кинетики и механизма окислительного выщелачивания сульфидов железа в печати до сих пор не было. Наиболее подробное исследование *выщелачивания пирита в кислых средах*, выполненное Д. Мак Кеем и Дж. Халперном [33], охватывает лишь сравнительно узкий интервал кислотностей — от 0 до 0,15 *моль/л* (т. е. от 0 до 14,7 *г/л*), p_{O_2} — от 0 до 0,4 *Мн/м*² (от 0 до 4 *ат*) и температур от 100 до 130° С. Использование автоклава из нержавеющей стали, заметно реагировавшей с раствором при достижении верхних пределов изучаемых параметров, ограничивало возможности исследования и вносило в результаты известную ошибку. Исследование проводилось на пульпе

пиритного флотационного концентрата. Наряду с другими факторами изучали также влияние добавки в раствор сульфата меди.

Была установлена независимость скорости окисления пирита от концентраций в растворе ионов H^+, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} и SO_4^{2-}. По данным авторов [33], в изученных пределах изменения параметров процесса реакции

$$FeS_2 + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S + S^\circ, \quad (85)$$

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S^\circ, \quad (86)$$

$$H_2S + 2O_2 = H_2SO_4, \quad (87)$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O, \quad (88)$$

$$FeS_2 + 4Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O = 9FeSO_4 + 4H_2SO_4 + S^\circ, \quad (89)$$

$$FeS_2 + 7Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O = 15FeSO_4 + 8H_2SO_4, \quad (90)$$

$$H_2S + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S^\circ, \quad (91)$$

$$H_2S + 4Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O = 8FeSO_4 + 5H_2SO_4, \quad (92)$$

несомненно, имеют место, но не оказывают большого влияния на окисление пирита или на образование конечных продуктов.

Стадия, определяющая скорость окисления пирита, по-видимому, представляет собой гетерогенный процесс, развивающийся на поверхности кристалла пирита и связанный с актом взаимодействия последнего с молекулой кислорода. Это утверждение исследователей основывается на их наблюдениях, согласно которым скорость поглощения кислорода относится к реакциям первого порядка и не зависит от состава раствора.

Реакция (88) определяет лишь соотношение концентраций двух- и трехвалентного железа в растворе, но не скорость окисления пирита. Образованию элементарной серы в основном благоприятствуют высокая кислотность и низкие температуры. Напротив, низкая кислотность и высокие температуры способствуют образованию серной кислоты.

Допущение, что окисление пирита, как первичный процесс, развивается по реакции

$$FeS_2 + O_2 = FeSO_4 + S^\circ, \quad (93)$$

хорошо согласуется со всеми изложенными выше наблюдениями.

Однако подтверждается наблюдениями и другое предположение, согласно которому элементарная сера не является промежуточным веществом в образовании серной кислоты. Как элементарная сера, так и серная кислота образуются по параллельно текущим реакциям (93) и

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4, \quad (94)$$

имеющим общее промежуточное вещество (активированный комплекс), образующееся из FeS_2 и хемосорбированного кислорода по закону, определяющему скорость окисления пирита.

Любопытные результаты дало изучение влияния Cu^{2+} на скорость окисления пирита. Опыт показал, что $CuSO_4$ не ускоряет прямой реакции окисления (93), по крайней мере, при концентрациях сульфата меди до 0,077 *моль* (4,9 *г* Cu^{2+}/*л*). Это опровергает описанный ранее механизм катализа, согласно которому протекает реакция

$$FeS_2 + CuSO_4 = CuS + FeSO_4 + S^\circ \quad (95)$$

с последующим окислением сульфида меди в сульфат. Сульфат меди, как выяснилось, лишь ускоряет окисление закисного железа в окисное и этим изменяет несколько выход продуктов.

Впоследствии в работе [36] была изучена термодинамика реакции (95). Уже при 25° С константа равновесия сдвинута далеко вправо:

$$K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 4,3 \cdot 10^5,$$

но кинетика процесса неблагоприятна.

Р. Д. Корнелиус и Д. Т. Вудкок [36] считают, что окисление пирита протекает примерно по следующим реакциям: (88), (89), (94) и

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4 + 2S^\circ. \quad (96)$$

Реакция (94), по их мнению, имеет место на протяжении всего процесса окисления. Однако по мере накопления в растворе ионов Fe^{3+} значительное развитие получают реакции (94) и (96).

По наблюдениям И. М. Неленя [18], при окислительном выщелачивании цинкового концентрата в интервале кислотности от 150 до 2 *г/л* при 110° С, p_{O_2} до 0,6 *Мн/м²* (6 *ат*) и концентрации меди до 4—6 *г/л* пирит оставался неразложенным.

Выщелачивание пирротина исследовано пока еще качественно [33]. По данным работы [18], он полностью окислялся в условиях, в которых пирит оставался инертным.

Несколько иначе протекает процесс окисления троилита. В этом случае выход элементарной серы может быть весьма значительным и достигать 90%. Механизм процесса окончательно не установлен. Г. Ж. Бьерлинг [16] считает, что окисление троилита происходит за счет газообразного кислорода по реакциям (80) и (81). Сульфат закисного железа окисляется до окисного, который в свою очередь подвергается гидролизу с образованием нерастворимой гидроокиси железа:

$$2FeSO_4 + {}^1/_2O_2 + 5H_2O = 2Fe(OH)_3 + 2H_2SO_4. \quad (97)$$

Образовавшаяся пленка гидроокиси покрывает частицы сульфида и дальнейшее окисление сильно замедляется. Для предотвращения этого явления выщелачивание должно производиться в кислой среде.

По данным К. В. Даунса и Р. В. Брюса [37], процесс окисления троилита протекает следующим образом по реакции

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S, \quad (98)$$

выделяющийся сероводород окисляется растворенным кислородом или сульфатом окиси железа до элементарной серы по реакциям (87) и (91). Так эти авторы объяснили тот факт, что образования элементарной серы не наблюдается, если процесс проводится в слабокислой среде (pH > 1,5).

По мнению авторов, реакция (81) имеет подчиненное значение и роль ее существенна лишь в первый момент водного выщелачивания. По мере повышения кислотности раствора, происходящего вследствие окисления и гидролиза сульфатов железа, основная часть троилита начинает выщелачиваться по реакции (98).

При некоторых условиях (в частности, при окислении троилита в воде) период индукции затягивается на продолжительное время. В этом случае небольшая добавка пирита, легко окисляющегося с образованием серной кислоты по реакции (94), значительно ускоряет начальную стадию процесса.

По данным Г. Ж. Бьерлинга [16], сульфат меди оказывает каталитическое влияние на скорость окисления троилита. Вследствие меньшей растворимости сульфида меди равновесие обменной реакции

$$FeS + CuSO_4 = FeSO_4 + CuS$$

сдвинуто вправо, причем свежеосажденный сульфид меди легко окисляется до сульфата. Катализирующее действие ионов меди заключается также в их участии в окислении сульфата закиси железа:

$$2FeSO_4 + 2CuSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Cu_2SO_4;$$

$$Cu_2SO_4 + H_2SO_4 + {}^1/_2O_2 = 2CuSO_4 + H_2O.$$

В отличие от пирита и троилита окисление пирротина [38] в кислых средах (pH < 2) может протекать с непосредственным образованием окиси железа и элементарной серы:

$$4FeS_{n+1} + 3nO_2 = 2nFe_2O_3 + 4\,(n+1)\,S^\circ.$$

Вхождение железа в качестве изоморфной примеси в состав некоторых природных сульфидов, т. е. образование твердых растворов в системах *Me*S—FeS [в частности, марматитов (Zn, Fe) S], вызывает прямо пропорциональное содержанию железа увеличение параметров кристаллической решетки [39], ослабляющее энергию связи *Me*—S. Этим можно объяснить отмеченную в работе [18] бо́льшую скорость окислительного выщелачивания марматитов по сравнению со сфалеритом.

Как было показано выше, при определенных условиях процессы окисления некоторых сульфидов железа и цветных металлов протекают со значительным выходом элементарной серы. Это обстоятельство было использовано для разработки способов получения последней.

Интерес к таким процессам требует уточнения температуры плавления образующейся серы. Некоторые исследователи [17] рекомендуют вести выщелачивание при температуре 115° С, поскольку, как

они указывают, температура плавления моноклинной серы составляет 119° С. В работах, проведенных в Гинцветмете [4, 18], наоборот, показано, что повышение температуры со 110 до 115° С неизменно приводило к резкому ухудшению показателей выщелачивания: неоднократно наблюдалось частичное окатывание материала вследствие расплавления серы и окклюдирования ею неразложившихся сульфидов. Это явление — результат того, что вновь образовавшаяся сера расплавляется при температуре около 112° С, т. е. ведет себя как более низкоплавкая ромбическая модификация. Поэтому верхняя температурная граница процессов окислительного выщелачивания сульфидов, идущих с образованием элементарной серы, должна быть около 108—110° С, при такой температуре сера получается твердой с достаточно пористой структурой.

Выщелачивание сульфидов железа в аммиачных растворах и растворах едких щелочей специально не исследовали. Однако наблюдения ряда авторов [7, 11, 29] за поведением этих сульфидов при выщелачивании некоторых концентратов цветных металлов и продуктов плавки позволяют следующим образом суммировать полученные данные: пирит при температурах ниже ~140° С и парциальных давлениях кислорода ниже примерно 0,5 *Мн/м*² (5 *ат*) в аммиачных средах инертен, но при более высоких параметрах окисляется с возрастающей скоростью. Так, при температурах 180—200° С и p_{O_2} = 0,5—1 *Мн/м*² (5—10 *ат*) в течение 3—1 *ч* достигается практическая полнота окисления (продукты окисления — окись железа и сульфат аммония).

Троилит и пирротин окисляются в аммиачных средах полностью даже при самых умеренных параметрах выщелачивания.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФИДОВ БЕЗ УЧАСТИЯ КИСЛОРОДА

Разложение некоторых сульфидов и получение раствора солей металлов без окислительно-восстановительных процессов может осуществляться по схеме

$$MeS + 2H^+ \rightleftarrows Me^{2+} + H_2S\uparrow \qquad (99)$$

при участии кислоты или по схеме

$$MeS + 2OH^- \rightleftarrows HMeO_2^- + HS^- \qquad (100)$$

при участии едких щелочей.

Если основные реакции выщелачивания сульфидов, рассмотренные выше, существенно необратимы, то реакции (99) и (100) обычно легко обратимы и в зависимости от поставленной задачи направление их можно регулировать.

Приблизительный порядок разложения сульфидов по кислотной схеме определяется при прочих равных условиях соотношением их растворимостей, вычисляемых по величинам произведений раство-

Таблица 26

Произведения растворимостей некоторых сульфидов при 25° С и p_{H_2S} = 0,1 *Мн/м²* (1 *ат*)

Сульфид	*Пр*, по литературным источникам		
	[40]	[41]	[42]
Cu_2S	$1{,}2\cdot10^{-49}$	$2\cdot10^{-47}$	$2{,}5\cdot10^{-50}$
CuS	$8\cdot10^{-37}$	$4\cdot10^{-38}$	$4\cdot10^{-38}$
PbS	$7\cdot10^{-29}$	$3{,}4\cdot10^{-28}\div1{,}1\cdot10^{-29}$	$1{,}1\cdot10^{-29}$
γ-NiS	$2\cdot10^{-28}$	$2\cdot10^{-28}$	$1{,}4\cdot10^{-24}$
β-CoS	$1{,}9\cdot10^{-27}$	$1{,}9\cdot10^{-27}$	—
β-NiS	$1\cdot10^{-26}$	$1\cdot10^{-26}$	—
γ-CoS	—	$3\cdot10^{-26}$	$1{,}9\cdot10^{-27}$
α-ZnS (сфалерит)	$7\cdot10^{-26}$	$6{,}9\cdot10^{-26}$	$4{,}5\cdot10^{-24}$ (для α- и β-ZnS)
β-ZnS (вюрцит)	$1{,}6\cdot10^{-23}$	$1{,}1\cdot10^{-24}$	
α-CoS	$5\cdot10^{-22}$	$3{,}1\cdot10^{-23}\div7\cdot10^{-23}$	$7\cdot10^{-23}$
α-NiS	$3\cdot10^{-21}$	$3\cdot10^{-21}$	$3\cdot10^{-21}$
α-FeS	$4\cdot10^{-19}$	$3{,}8\cdot10^{-20}\div3{,}7\cdot10^{-19}$	$1\cdot10^{-19}$
MnS (зеленого цвета)	—	—	$6{,}2\cdot10^{-22}$
MnS (телесного цвета)	$7\cdot10^{-16}$	$7\cdot10^{-16}\div1{,}1\cdot10^{-15}$	$7{,}0\cdot10^{-16}$
MgS	—	$2\cdot10^{-15}$	—

римости (табл. 26). Последние известны пока лишь для простых сульфидов, причем, по данным разных авторов, величины *Пр* часто расходятся на несколько порядков.

При повышении температуры значения произведений растворимости сульфидов заметно увеличиваются и, за немногими исключениями, приблизительно в одинаковой степени. В табл. 27 приведена часть результатов термодинамических расчетов, выполненных Г. К. Гзаманским [43]. Представляют также интерес более ранние расчеты А. Ф. Капустинского [44].

Таблица 27

Влияние температуры на величины произведений растворимости некоторых сульфидов [43]

Температура °С	CuS	α-FeS	MnS	ZnS
25	$3{,}98\cdot10^{-36}$	$5{,}13\cdot10^{-18}$	$2{,}29\cdot10^{-13}$	$1{,}52\cdot10^{-24}$
100	$6{,}61\cdot10^{-31}$	$1{,}26\cdot10^{-16}$	$1{,}08\cdot10^{-12}$	$1{,}20\cdot10^{-21}$
200	$1{,}51\cdot10^{-26}$	$2{,}00\cdot10^{-15}$	$1{,}55\cdot10^{-11}$	$3{,}31\cdot10^{-19}$

Г. Н. Доброхотов [1] по уравнению (99) также с помощью термодинамики рассчитал изменения равновесных величин pH растворе-

[1] См. сноску на с. 125.

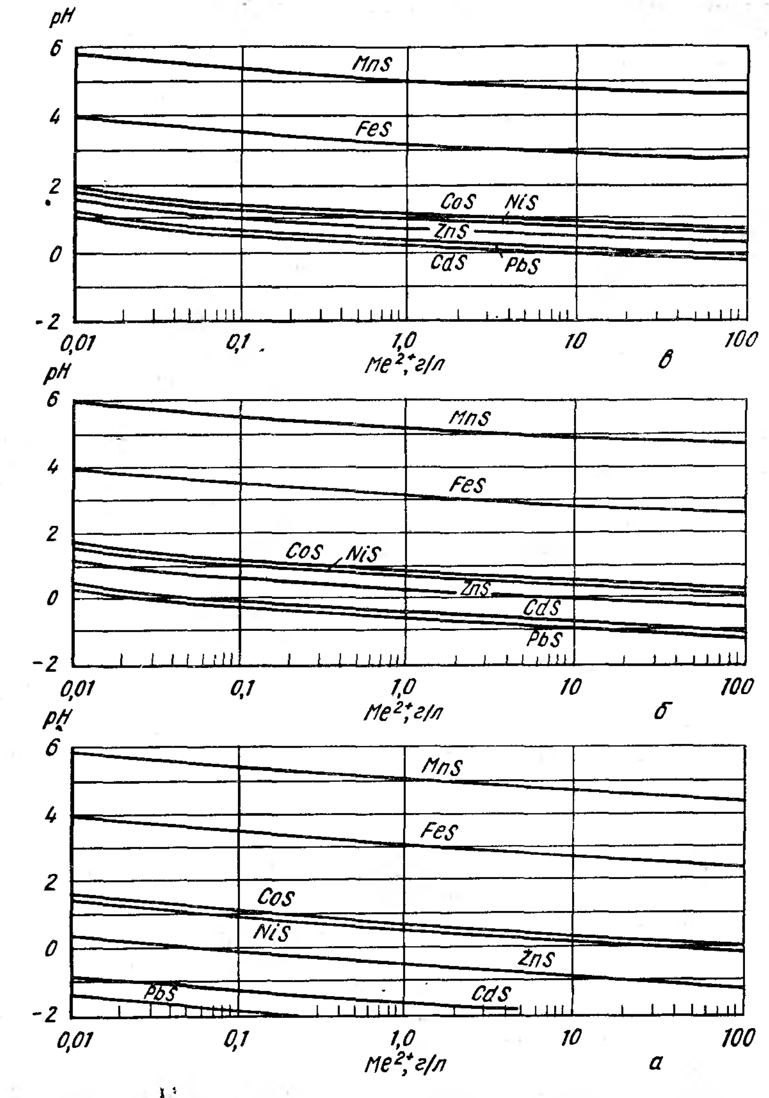


Рис. 62. Равновесные величины pH осаждения — растворения сульфидов некоторых металлов в зависимости от температуры при p_{H_2S} = 0,1 *Мн/м²* (1 *ат*) (по данным Г. Н. Доброхотова):
а — 25° С; *б* — 100° С; *в* — 150° С

ния-осаждения моносульфидов некоторых металлов при температурах 25, 100 и 150° С при $p_{H_2S} = 0{,}1$ *Мн/м²* (1 *ат*) как функцию концентрации Me^{2+} в растворах (рис. 62). Сделанные выше замечания об обратимости реакций растворения-осаждения сульфидов имеют ряд ограничений. Так, практически необратимо происходят эти процессы для сложных сульфидов, например для халькопирита, борнита, а также пирита. Растворение первых двух приводит к переходу в раствор железа, а медь остается в осадке в форме простого сульфида Cu_2S. Растворение пирита идет необратимо (осаждается FeS), так же как и пентландита: при реверсировании процесса осаждается NiS, а большая часть железа остается в растворе и т. д. В случае реверсирования реакции (99) в растворах, содержащих, например, сопоставимые концентрации никеля, кобальта, цинка и других металлов вследствие близости произведений растворимости их простых сульфидов, величин ионных радиусов и сходства строения кристаллической решетки осаждаются только твердые растворы (Ni, Co, Zn) S, а не индивидуальные сульфиды.

Кинетику и механизм рассматриваемых процессов выщелачивания в настоящее время лишь начинают изучать. Так, недавно появилась работа С. Муракаси по исследованию непосредственного взаимодействия сфалерита и серной кислоты [19].

Большинство исследований прямого взаимодействия сульфидов с кислотами (серной и соляной) носит, однако, технологический характер и рассмотрено в соответствующем разделе настоящей главы (с. 146).

Значительный интерес в будущем может проявляться к процессам, основанным на взаимодействии сульфидов с едкими щелочами. Исследования и в этой области также носят пока поисковый технологический характер. Следует отметить, что по виду продуктов взаимодействия сульфиды могут быть разделены на две группы: к одной следует отнести сульфиды элементов, образующих в избытке растворителя хорошо растворимые соли (например, сульфиды свинца, цинка, мышьяка, сурьмы, олова), к другой группе — сульфиды элементов, образующих малорастворимые соединения (например, сульфиды никеля, кобальта, железа, меди и др.).

Е. И. Пономарева и Е. Г. Свирчевская [45] исследовали разложение сфалерита и галенита растворами едкого натра с начальной концентрацией 200—350 *г/л* при температурах 150—230° С. При этом было обнаружено, что реакции

$$MeS + 4NaOH \rightleftarrows Na_2S + Na_2MeO_2 + 2H_2O, \qquad (101)$$

где *Me* — Zn, Pb, обратимы. Повышение температуры сдвигает равновесие вправо. Как и следует из данных табл. 26, при совместном выщелачивании обоих сульфидов цинк переходит в раствор преимущественно перед свинцом, т. е. равновесие реакции

$$ZnS + Na_2PbO_2 \rightleftarrows PbS + Na_2ZnO_2 \qquad (102)$$

сдвинуто в сторону образования сульфида свинца [45, 46]. Для обеспечения высокой степени перевода свинца в раствор авторы рекомендовали вводить в систему окись меди, что способствовало выводу из раствора сульфид-иона, практически полностью связывавшегося в CuS.

Г. Янг с сотрудниками провел ряд экспериментов [47—49] в лабораторном автоклаве емкостью 0,9 *л* без перемешивания содержимого, применяя температуры до 550° С и соответствующие давления до 800 *ат*. Раствор и испытуемые сульфиды, измельченные до крупности — 0,1 *мм*, помещали в стакан из мягкого железа, чтобы избежать взаимодействия растворов щелочи с материалом корпуса автоклава, изготовленного из легированной стали.

Результаты наблюдений Г. Янга [48, 49] по выщелачиванию некоторых сульфидов в едком натре представлены ниже.

Пирит при температурах до 250° С слабо реагирует с едким натром; оптимальное выщелачивание достигается при 400° С. В этом случае в 2,5-м. растворе NaOH за 1—2 *ч* в раствор извлекалось около 94% S, а остаток представлял собой коричневую массу, состоящую из окиси железа. Процесс может быть описан уравнением

$$2FeS_2 + 6NaOH = Fe_2O_3 + Na_2S_2 + 2Na_2S + 3H_2O.$$

Сульфид никеля NiS (искусственный) в аналогичных условиях за 3 *ч* разложился лишь на 3,6%.

Поведение природных ZnS и PbS при 400° С оказалось резко отличным от описанных выше результатов опытов Е. И. Пономаревой и Е. Г. Свирчевской: ZnS разложился на 7,9%, а PbS — на 14,6%. Однако методика опытов Г. Янга не исключала возможности искажения результатов из-за протекания обратных реакций.

Выщелачивание халькопирита при 400° С в течение 3 *ч* дало любопытные результаты: в раствор извлекалась лишь сера, стехиометрически связанная с железом, а медь осталась в осадке в форме CuS, что было подтверждено рентгеновским исследованием продукта реакции.

Выщелачивание сульфоарсенидного минерала — герсдорфита (18,4% Fe, 12,5% Ni, 17% S и 17,5% As) привело к переводу в раствор 75,5% серы и практически всего мышьяка. Сера, связанная с никелем, осталась невыщелоченной. Интересно отметить, что минералы, содержащие элементы, образующие сульфосоли (As, Sb, Sn и др.), разлагаются едким натром быстрее и полнее, чем сернистым натром [47].

РАСТВОРИМОСТЬ В ВОДЕ ВАЖНЕЙШИХ СОЛЕЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В отличие от водных растворов хлоридов, фторидов, нитратов и других сульфатные растворы отличаются меньшей упругостью пара, они более устойчивы и менее агрессивны. Поэтому, по крайней мере в настоящее время и в ближайшем будущем, автоклавная

переработка массового сырья, к какому относится, бесспорно, сырье, содержащее тяжелые цветные металлы, так или иначе связана с сульфатными средами.[1]

Рассмотрим несколько примеров растворимости сульфатов важнейших элементов при повышенных температурах.

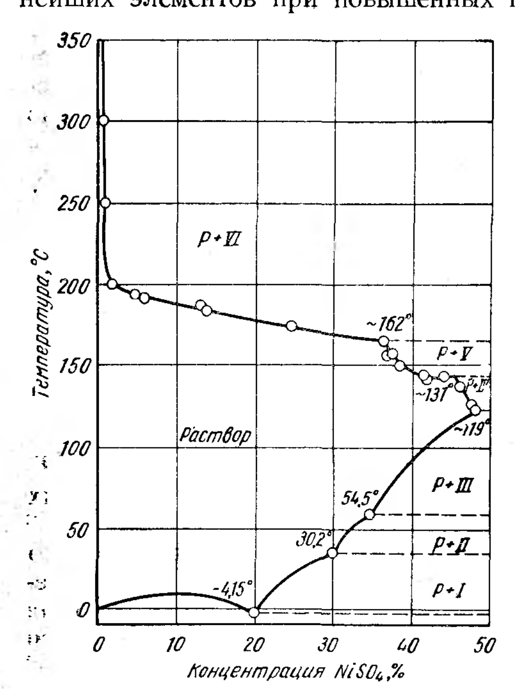


Рис. 63. Растворимость $NiSO_4$ в H_2O при температурах 0—350° С (для температур 120—350° С, данные В. И. Горячкина и С. И. Соболя):
P — раствор; I — VI — донные фазы; I — $NiSO_4 \cdot 2H_2O$; II — α-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$; III — β-$NiSO_4 \cdot 6H_2O$; IV—$NiSO_4 \cdot 2H_2O$; V—$NiSO_4$ (1.5—2) H_2O; VI — $NiSO_4 \cdot H_2O$

Отметим немногочисленность данных такого рода: если систем сульфат—вода изучено уже до двух десятков, то тройных систем сульфат тяжелого металла—

Таблица 28

Растворимость сульфата цинка в воде

Температура °С	Растворимость $ZnSO_4$ % (по массе)	Литература
25	36,6	[50]
50	43,1	
70	47,1	
80	46,1	
100	44,0	
178	34,0	[51]
203	25,5	
219	22,7	
238	17,0	
248	11,3	
253	8,5	
255	5,1	
257	2,1	

серная кислота—вода известно менее десяти, а о подобных системах с двумя и более сульфатами, представляющих особый интерес для автоклавной гидрометаллургии, известно очень немногое.

Растворимость в воде сульфата цинка представлена в табл. 28, а сульфата никеля — на рис. 63[2].

При повышении температуры растворимость этих солей сначала растет, а затем уменьшается. Для сульфатов разных элементов максимум растворимости достигается при различных температурах, например в системе $CdSO_4$—H_2O — при температуре около 86° С [50], в системе $MgSO_4$—H_2O — при 65° С и т. д.

[1] Это, однако, не означает, что с развитием производства и удешевлением коррозионно стойких в ряде других сред материалов, используемых для изготовления или защиты автоклавов, эти среды не получат практического использования.

[2] В. И. Горячкин. Диссертация. Гинцветмет. Москва, 1967.

Введение серной кислоты в систему сульфат—вода при относительно низких температурах (во всяком случае, ниже точки максимума растворимости) приводит к понижению растворимости сульфата: имеет место эффект высаливания одноименным ионом SO_4^{2-}. При относительно высоких температурах (выше точки максимума растворимости) эффект высаливания постепенно теряется: увеличение концентрации серной кислоты при данной температуре ведет к увеличению растворимости сульфата. Это явление хорошо видно на приведенных ниже графиках. Приведем краткие сведения о нескольких важных для практики системах.

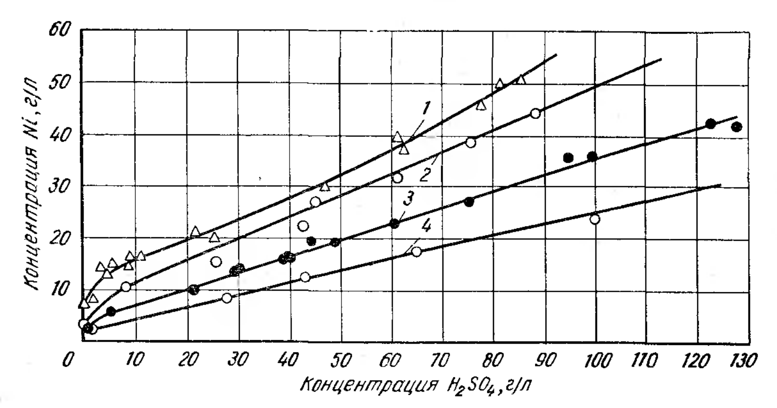


Рис. 64. Содержание никеля в растворах в системе NiO—SO_3—H_2O в зависимости от концентрации H_2SO_4 и температуры [52]:
1 — 200° С; 2 — 250° С; 3 — 300° С; 4 — 350° С

В системе NiO—SO_3—H_2O [52] при всех изученных концентрациях свободной кислоты начиная от нуля и при всех температурах вплоть до самых высоких (350° С), не обнаружено твердых продуктов гидролиза. Выше 158° С равновесной твердой фазой будет $NiSO_4 \cdot H_2O$ (рис. 64). Аналогичные наблюдения сделаны и по системе CoO—SO_3—H_2O.

Растворимость в системе FeO—SO_3—H_2O была изучена В. И. Горячкиным [52] при температурах 150—300° С в пределах свободной кислотности 10—90 г/л H_2SO_4 (рис. 65). Состав твердых фаз $FeSO_4 \cdot H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 2H_2O$.

Система Fe_2O_3—SO_3—H_2O изучена Е. Позняком и Г. Мервином при температурах 50—200° С [53], а ее водный угол до кислотности 350 г/л H_2SO_4 [25% (по массе) SO_3] — В. И. Горячкиным и С. И. Соболем при температурах от 215 до 325° С [52]. На рис. 66 приведены данные работы [52] с добавлением данных работы [53] для температур 140 и 200° С. В интервале кислотности 0—60 г/л H_2SO_4 [до ~5,5% (по массе) SO_3] при температурах от 140 до 325° С равновесной твердой фазой будет безводная окись железа Fe_2O_3, а при более высокой кислотности — основной сульфат состава $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$ (или $FeOHSO_4$).

Растворимость в системе Al_2O_3—SO_3—H_2O изучена слабее. Изотерма 60° С получена И. Генри и Г. Б. Кингом [54], обнаружившими в ней основные сульфаты алюминия шести различных составов и гидроокись $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. При 220° С водный угол системы исследовал Т. Скотт [55], не нашедший в составе твердых фаз иных соединений, кроме $3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ (рис. 67). К аналогичным выводам пришли С. Бретшнайдер и В. Кавецкий, изучавшие систему при 236° С [56], но описывающие твердую фазу как $3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O$. Наконец, В. И. Горячкин и С. И. Соболь, исследовавшие водный угол системы до кислотности около 70 г/л H_2SO_4 при температурах 250 и 285° С, показали [52], что при 250° С

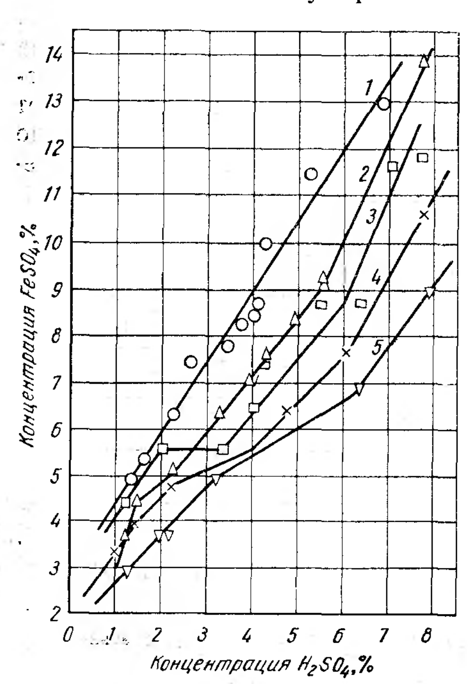


Рис. 65. Содержание сульфата закиси железа в растворах в системе FeO—SO_3—H_2O в зависимости от концентрации H_2SO_4 и температуры [52]:
1 — 150° С; 2 — 175° С; 3 — 200° С; 4 — 250° С; 5 — 300° С

ниже кислотности ~50 г/л образуется $3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O$. Область малых кислотностей — 0—20 г/л — изучена слабо, но есть признаки существования окиси алюминия. Выше кислотности ~50 г/л

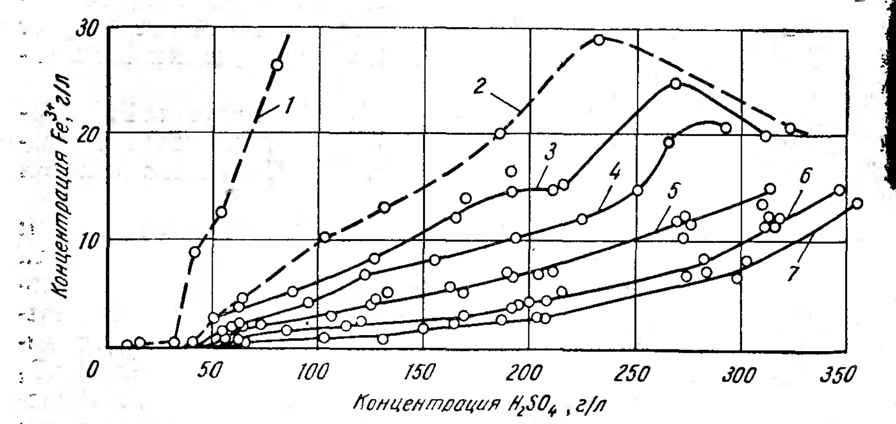


Рис. 66. Содержание железа в растворах в системе Fe_2O_3—SO_3—H_2O в зависимости от концентрации H_2SO_4 и температуры:
——— по данным работы [52]; — — — — — по данным Е. Позняка и Г. Мервина [53];
1 — 140° С; 2 — 200° С; 3 — 215° С; 4 — 225° С; 5 — 250° С; 6 — 300° С; 7 — 325° С

образуется $Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$. При 285° С во всем изученном пределе кислотности равновесной твердой фазой будет основная соль $Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$ (рис. 68).

Растворимость в водном углу четверной системы NiO—Fe_2O_3—SO_3—H_2O исследована В. И. Горячкиным и С. И. Соболем [52] при 200, 250 и 300° С (рис. 69). В системе сохраняются те же общие закономерности, что и в рассмотренных выше составляющих ее тройных системах. Не обнаружено изменений в растворимости никеля, но равновесные растворимости железа в четверной системе существенно снижаются по сравнению с тройной системой. Так, при 200° С и кислотности, равной 50, 75 и 100 г/л, содержание железа в равновесных растворах тройной системы равнялось соответственно 3,8; 6,5 и 10,3 г/л, тогда как в четверной оно остается почти постоянным и не превышает 1,0—1,2 г/л. Имеются наблюдения, свидетельствующие о небольшом соосаждении никеля (а также кобальта и некоторых других элементов) с основными сульфатами окиси железа, а также с окисью железа [57].

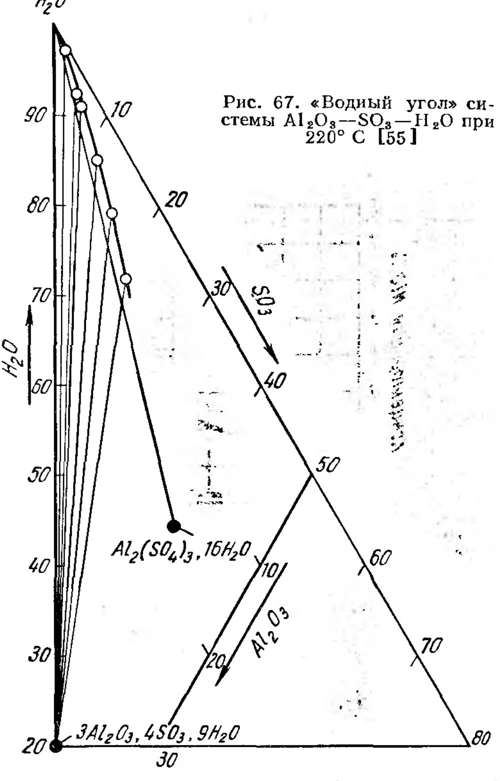


Рис. 67. «Водный угол» системы Al_2O_3—SO_3—H_2O при 220° С [55]

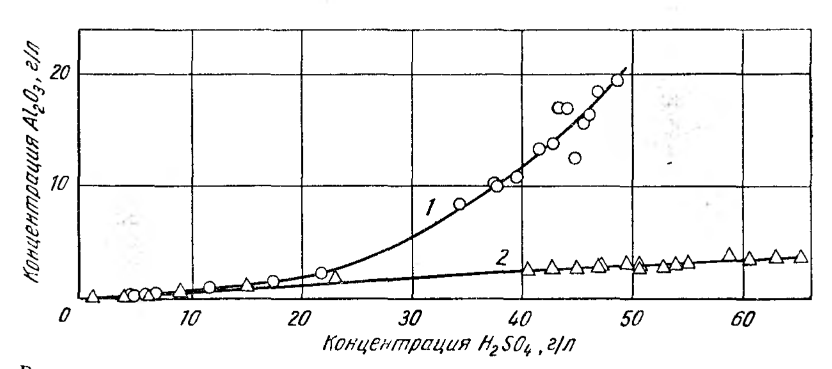


Рис. 68. Содержание Al_2O_3 в растворах в системе Al_2O_3—SO_3—H_2O в зависимости от концентрации H_2SO_4 и температуры [52]:
1 — 250° С; 2 — 285° С

Растворимость в водном углу четверной системы $NiO—Al_2O_3—SO_3—H_2O$, по данным С. И. Соболя и В. И. Горячкина [52, 58, с. 12], подчиняется тем же закономерностям, что и в четверной системе с Fe_2O_3. Исследование донных фаз показало, что с основными сульфатами алюминия соосаждается никель. Соосаждение увеличивается с ростом концентрации никеля в растворе и температуры. В присутствии сульфата никеля растворимость алюминия ниже, чем в соответствующих точках тройной системы $Al_2O_3—SO_3—H_2O$ [51, 57].

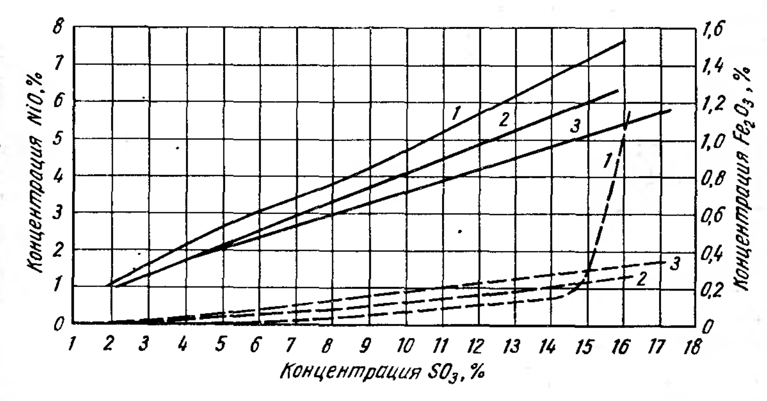


Рис. 69. Растворимость NiO и Fe_2O_3 в растворах в системе $NiO—Fe_2O_3—SO_3—H_2O$ в зависимости от концентрации SO_3 и температуры [52]:
——— NiO; — — — — Fe_2O_3;
1 — 200° С; *2* — 250° С; *3* — 300° С

Относительно закономерностей гидролиза в многокомпонентных системах с окисью алюминия при высоких температурах Т. Р. Скотт [59] отмечает следующее: 1) в присутствии сульфатов цинка, магния, железа растворимость алюминия снижается, по мнению автора, вследствие высаливающего действия общего иона; 2) выход твердой фазы увеличивается почти на 10% в присутствии растворимого кремнезема; 3) полное соосаждение титана и большей части кремнезема имеет место на начальных стадиях осаждения алюминия; 4) несмотря на высокие температуры при гидролизе сульфата алюминия, двухвалентные ионы металлов (Ni, Co, Zn, Mn, Mg, Cu) остаются в растворе; осадки основного сульфата алюминия содержат менее чем 0,01% этих металлов, даже если концентрации их в растворе значительны.

Эти наблюдения подтверждают другие исследователи [57, 58].

В системе $Cr_2O_3—SO_3—H_2O$ при 180—200° С образуются основные осадки, в которых весовое соотношение $SO_3 : Cr_2O_3$ составляет 1,0, тогда как в среднем сульфате хрома оно равно 1,58 [59].

Значительные различия в степени гидролиза рассмотренных здесь сульфатов ряда элементов, часто встречающихся в составе руд и концентраторов цветных металлов, позволяют разделять компоненты как в ходе автоклавного выщелачивания сырья, так и в само-

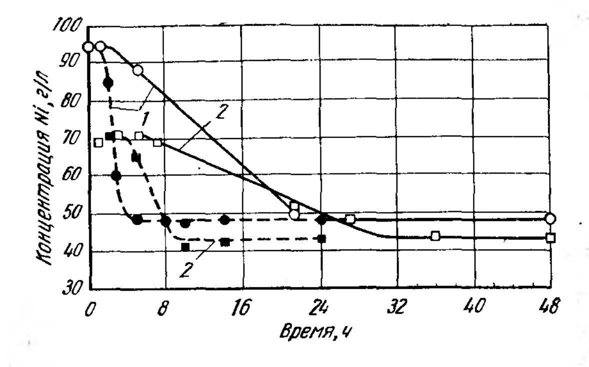


Рис. 70. Кинетика осаждения никеля из растворов в системе $NiO—SO_3—H_2O$ при 200° С в зависимости от условий перемешиваиия [52]:
——— без перемешивания;
— — — — с перемешиваиием;
1 — раствор 93,2 *г/л* Ni и 74,9 *г/л* H_2SO_4; *2* — раствор 70,1 *г/л* Ni и 64,8 *г/л* H_2SO_4

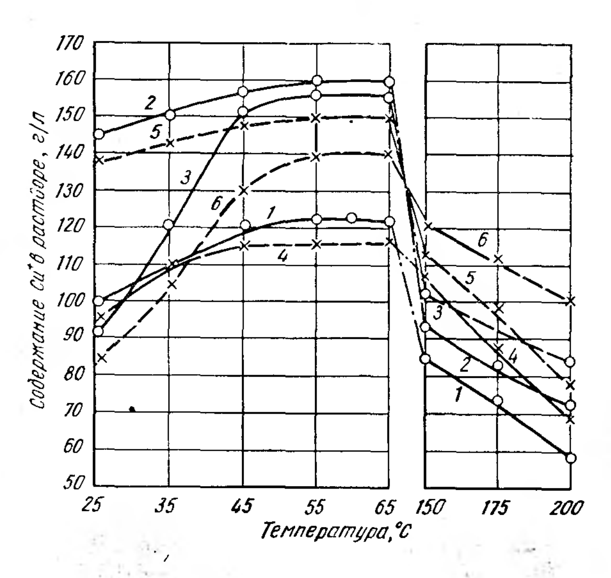


Рис. 71. Политермы растворимости меди в системе $Cu_2O — NH_3 — (NH_4)_2SO_4 — H_2O$ в зависимости от концентрации $(NH_4)_2SO_4$, NH_3 и температуры [62]:
——— 300 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$;
— — — — 400 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$;
1 — 60 *г/л* NH_3; *2* — 80 *г/л* NH_3; *3* — 110 *г/л* NH_3; *4* — 60 *г/л* NH_3; *5* — 80 *г/л* NH_3; *6* — 110 *г/л* NH_3

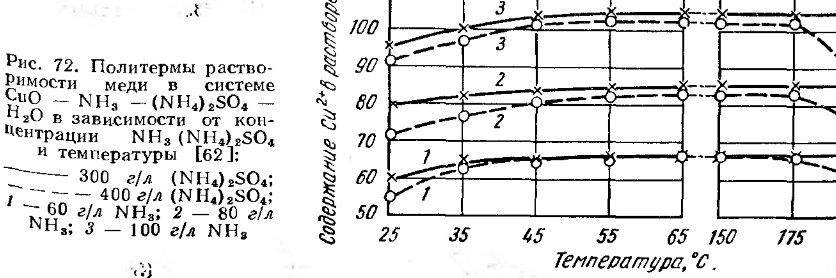


Рис. 72. Политермы растворимости меди в системе $CuO — NH_3 — (NH_4)_2SO_4 — H_2O$ в зависимости от концентрации NH_3 $(NH_4)_2SO_4$ и температуры [62]:
——— 300 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$;
— — — — 400 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$;
1 — 60 *г/л* NH_3; *2* — 80 *г/л* NH_3; *3* — 100 *г/л* NH_3

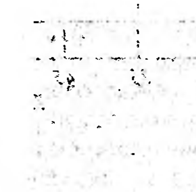
стоятельных операциях по очистке и разделению из растворов. Автоклавная техника позволяет во многих случаях получить такое полное и совершенное разделение компонентов, какое в обычных гидрометаллургических процессах не имеет места.

Гидролитические процессы при высоких температурах значительно ускоряются. Перемешивание и присутствие в достаточном количестве центров кристаллизации способствуют ускорению приближения систем к равновесным состояниям (рис. 70). Недостижение равновесия — наиболее частая ошибка при изучении многих систем, например Н. Б. Леках и И. С. Галинкер [60], И. Ф. Худяков, А. В. Клюева и В. И. Смирнов [61] получили ошибочные данные при исследовании гидролиза сульфата окиси железа при температурах от 180 до 260° С.

Приведем далее несколько примеров растворимости в аммиачно-сульфатных системах по новым данным.

На рис. 71 и 72 показаны политермы систем $Cu_2O—NH_3—(NH_4)_2SO_4—H_2O$ и $CuO—NH_3—(NH_4)_2SO_4—H_2O$, по данным А. В. Кононова и С. И. Соболя [62]. В системах с одно- и двухвалентной медью продуктом гидролиза будут соответственно закись и окись меди. По сравнению с двухвалентной медью растворимость одновалентной меди значительно более высокая.

ДАВЛЕНИЕ НАД РАСТВОРАМИ. РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСТВОРАХ



Автоклавные процессы осуществляют при давлениях выше атмосферного. Как известно, повышенные давления над раствором имеют место тогда, когда их нагревают в изолированном от внеш-

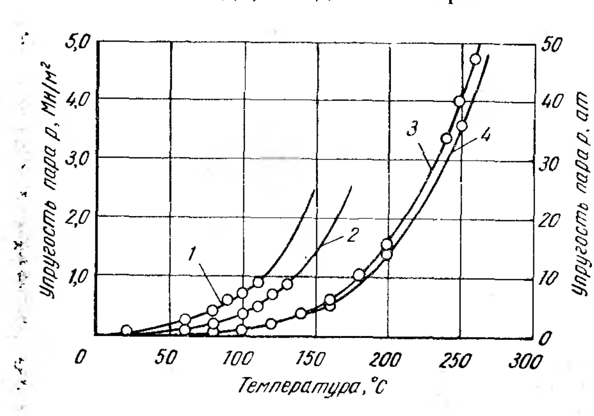


Рис. 73. Зависимость упругости газовой фазы над водой и водными растворами аммиака и едкого натра от температуры [30]:
1 — 25%-ный раствор NH_3; 2 — 15%-ный раствор NH_3; 3 — чистая вода; 4 — 10%-ный раствор NaOH

ней среды пространстве до температур, более высоких, чем точка кипения данного раствора при 1 абсолютной атмосфере. На рис. 73 приведены данные об упругости насыщенного пара воды и водных растворов аммиака и едкого натра различной концентрации в зависимости от температуры [30].

Давление над раствором повышается, если ввести в свободное пространство автоклава газ. В этом случае газ распределяется между раствором и свободным пространством над ним. Поскольку автоклавные процессы в цветной металлургии осуществляются при относительно невысоких давлениях, уравнение Генри, связывающее парциальное давление газа $p_г$ с его растворимостью в жидкости ($Г$):

$$[Г] = kp_г,$$

не имеет существенных погрешностей.

Однако величина k значительно меняется с изменением температуры и состава растворов, поэтому не учитывать этого при интерпретации кинетических закономерностей автоклавных процессов нельзя.

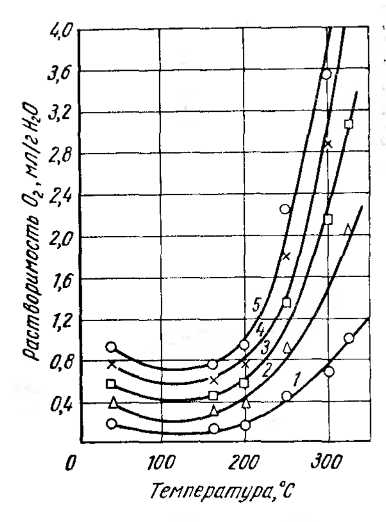


Рис. 74. Влияние температуры и парциального давления кислорода на растворимость его в воде [63]:
1 — 0,69 $Мн/м^2$ (6,9 $ат$); 2 — 1,38 $Мн/м^2$ (13,8 $ат$); 3 — 2,07 $Мн/м^2$ (26,7 $ат$); 4 — 2,86 $Мн/м^2$ (28,6 $ат$); 5 — 3,45 $Мн/м^2$ (34,5 $ат$)

На рис. 74 показана зависимость растворимости кислорода в воде от температуры и давления по данным Г. А. Прэя и др. [63]. Как видим, при температурах 100—160° С кривые растворимости при любых $p_{O_2} = \text{const}$ имеют минимум, при более высоких температурах растворимость кислорода быстро растет и при 250—300° С в несколько раз превышает растворимость при стандартной температуре 25° С. Дальнейшее повышение температуры ведет к падению растворимости кислорода практически до нуля при критической температуре воды. Аналогично от температуры и давления зависят растворимость водорода и азота в воде (с. 266). Р. Виб и В. Гедди указывают, что отмеченный минимум растворимости — общее явление, объясняющееся свойствами смесей, а не индивидуальными свойствами растворителя или растворяемого вещества [64].

Растворение в воде различных веществ изменяет растворимость в ней газов. Это явление было изучено еще физиологом Сеченовым [65], получившим следующее соотношение:

$$\lg \frac{S_0}{S} = K_c C,$$

где S_0 и S — растворимости нейтрального газа в чистом растворителе и в растворе соли;
C — концентрация соли;
K_c — константа.

Проверка показала, что уравнение Сеченова действительно лишь для растворов сильных электролитов.

Растворимость кислорода в водных растворах сульфата аммония (сильный электролит) и аммиака (слабый электролит) при температуре 130° С была изучена И. М. Неленем и С. И. Соболем [24], результаты исследований которых приведены на рис. 75. Растворимость кислорода в растворах сульфата аммония, по их данным, хорошо подчиняется уравнению Сеченова; так, при $p_{O_2} = 2$ *Мн/м²* (20 *ат*) $K_c = 0{,}503 \pm 0{,}026$.

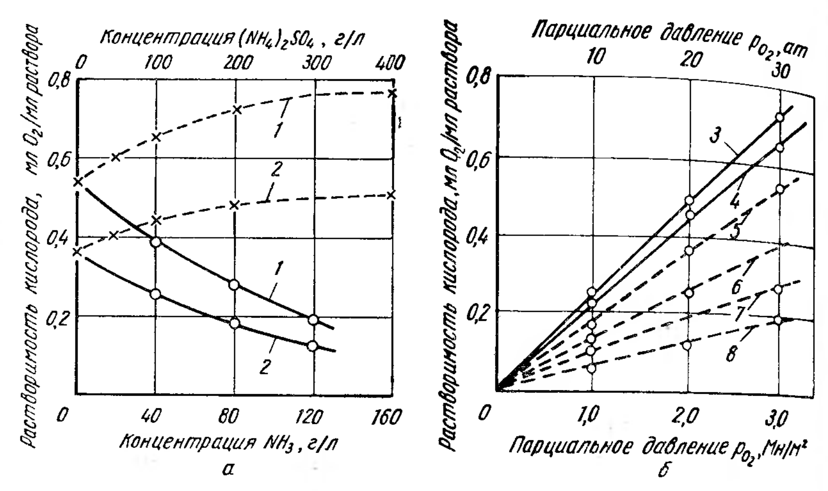


Рис. 75. Растворимость кислорода в водных растворах аммиака и сульфата аммония в зависимости от их концентраций (*а*) и парциального давления кислорода (*б*) при 130° С [24]:
——— растворы NH_3; — — — растворы $(NH_4)_2SO_4$;
1 — p_{O_2} = 3 *Мн/м²* (30 *ат*); *2* — p_{O_2} = 2 *Мн/м²* (20 *ат*); *3* — 83 *г/л* NH_3; *4* — 38 *г/л* NH_3; *5* — вода; *6* — 100 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$; *7* — 200 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$; *8* — 300 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$

Поскольку растворимость кислорода с увеличением концентрации аммиака растет, а с повышением концентрации сульфата аммония падает, то в смешанных растворах, с которыми постоянно приходится иметь дело в производственных процессах, величина растворимости кислорода принимает самые разнообразные значения.

В растворах едкого кали (сильный электролит) растворимость кислорода непрерывно уменьшается с увеличением концентрации раствора и растет с увеличением температуры от 100 до 175° С (исследованный интервал). Эти данные приведены ниже, на рис. 97.

АВТОКЛАВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ И МЫШЬЯКОВИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Существуют два главных варианта выщелачивания сульфидных медных и некоторых других минералов — с превращением сульфидной серы в сульфатную и в элементарную. Выбор варианта зависит от конкретных экономических, географических и технологических обстоятельств, определяющих условия переработки данного сырья.

Так, выщелачивание с получением элементарной серы обеспечивает производство этого важного для народного хозяйства продукта в наиболее удобной для хранения и транспортировки форме. Выщелачивание на сульфат-ион в кислых средах может иметь ограниченное применение, поскольку, если медь не будет выдана в форме сульфата, выделение ее в виде металла связано с получением разбавленной 10—15%-ной серной кислоты, загрязненной рядом примесей и не находящей применения в промышленности. Выщелачивание на сульфат-ион в аммиачных средах целесообразно тогда, когда содержащий серу конечный продукт процесса — сульфат аммония — может быть использован в ближайших сельскохозяйственных районах или экономически выгодно в них доставлен.

Технологические схемы переработки медных руд, концентратов и штейнов

Простейшим примером таких схем является разработанная Г. Н. Доброхотовым (Гипроникель), А. Н. Гонглиашвили, Г. М. Куперманом и другими (Институт химии Грузинской ССР) в 1958—1962 гг. технология получения медного купороса из флотационного халькопиритового концентрата месторождения Маднеули, Грузинская ССР [66, 66а]. Схема включает следующие основные операции: автоклавное выщелачивание концентрата, фильтрация пульпы и промывка хвостов, очистка раствора от железа, алюминия и других примесей, вакуумная выпарка раствора и кристаллизация сульфата меди. Концентрат содержит 24% Cu и некоторое количество пирита. По технологической схеме необходимо получать раствор сульфата меди, не содержащий сколько-нибудь значительной концентрации свободной серной кислоты. Последней необходимо иметь при выщелачивании лишь столько, чтобы предотвратить потери меди с хвостами вследствие гидролиза ее сульфата при высоких температурах (выщелачивание производится при температуре 160—170° С под давлением воздуха, $p_{общ}$ около 2,5 *Мн/м²* (25 *ат*)], но не препятствовать возможно более полному окислению и осаждению железа. Однако количество образующейся в этих условиях свободной H_2SO_4 значительно: 1,54 *кг* на 1 *кг* меди халькопирита и 1,67 *кг* на 1 *кг* пирита. Для регулирования кислотности в автоклав подают пульпу, состоящую из медного концентрата, извести и воды; хвосты выщелачивания состоят в основном из окиси железа и гипса. При длительности выщелачивания в непрерывном процессе около 7 *ч* достигается извлечение в раствор не менее 97% Cu. В настоящее время технология успешно осваивается на полузаводской установке, оборудованной горизонтальным четырехкамерным автоклавом объемом 1,74 *м³* с перемешиванием пульпы мешалками.

Растворы сульфата меди, не содержащие избытка свободной кислоты, получают также автоклавным выщелачиванием медных штейнов — сплавов Cu_2S с FeS с соответствующим соотношением Cu : Fe. Вариант такого процесса разработан в ФРГ Ф. Павлеком с сотруд-

никами, предложившими выщелачивать штейны в воде при температуре 180—200° С, но при весьма высоком парциональном давлении кислорода — 200 *н/см²* (20 *кГ/см²*) [68, 69].

Идентичные автоклавные схемы переработки медных руд, концентратов и штейнов, содержащих медь в форме природных халькозина (или его аналога — продукта плавки Cu_2S), на металлическую медь и элементарную серу были одновременно предложены в СССР [70] и в Канаде [71] в 1963 г.

Разработанная в Гинцветмете технологическая схема переработки одержащих Cu_2S концентратов [4, 70] представлена на рис. 76.

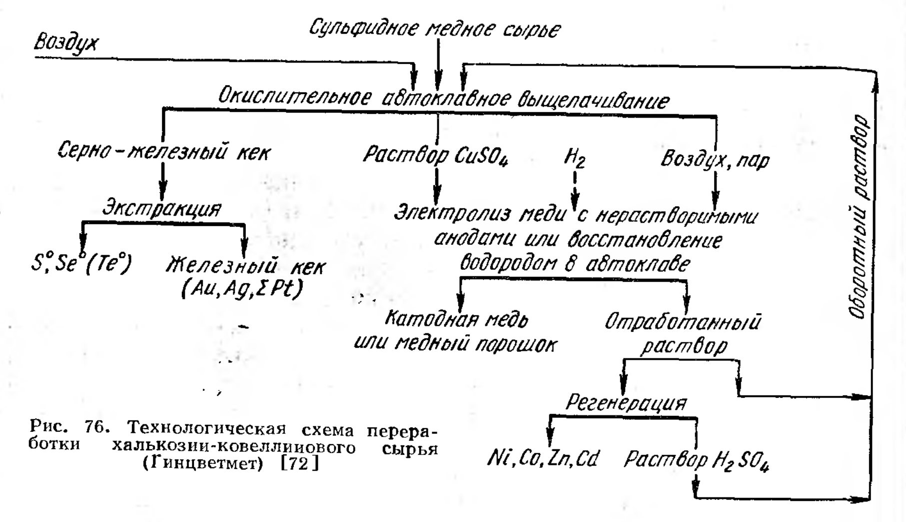


Рис. 76. Технологическая схема переработки халькозин-ковеллинового сырья (Гинцветмет) [72]

Она основана на сочетании следующих процессов, обеспечивающих полное замыкание схемы по серной кислоте.

Выщелачивание сырья производится по реакции (64), продуктами которой являются раствор сульфата меди и элементарная сера.

Получение металлической меди сочетается с регенерацией серной кислоты, для чего производится либо электролиз раствора

$$CuSO_4 + H_2O + 2e^- = Cu + H_2SO_4 + {}^1/{}_2O_2,$$

либо восстановление меди водородом в автоклаве

$$CuSO_4 + H_2 = Cu + H_2SO_4.$$

Наилучшие условия замыкания имеют место в случае переработки белого штейна (или осажденного тем или иным способом из растворов сульфида меди CuS), когда серная кислота не расходуется на растворение примесей, например окисей алюминия, карбонатов кальция и магния и т. д. Благоприятны эти условия и при переработке медного концентрата, получаемого флотацией медно-никелевого файнштейна — продукта плавки и конвертирования сульфидных медноникелевых руд и концентратов по способу И. Н. Масленицкого [72].

Выщелачиванию этого полупродукта металлургического передела с получением элементарной серы, кроме того, способствует высокая степень измельчения его перед флотацией — на 100% до крупности менее 44 *мкм*. Содержание основных компонентов в медном концентрате от разделения файнштейнов различных заводов различается незначительно и составляет в среднем 65—69% Cu, 2—4% Ni, 2—4% Fe, 21% S. Концентраты содержат также переменные количества кобальта, селена, теллура, металлов платиновой группы, золота и серебра.

Небезынтересно сопоставить показатели операции выщелачивания сырья, разработанные Гинцветметом и фирмой Шерритт Гордон.

По данным Гинцветмета, процесс ведется при температуре 100—110° С, парциальном давлении кислорода 0,2—0,4 *Мн/м²* (2—4 *ат*), расходе серной кислоты 1 *моль* на 1 *г-ион* меди и конечной кислотности 2—4 *г/л* H_2SO_4. Длительность выщелачивания составляет 6—8 *ч*, а извлечение меди в раствор и серы в элементарную ≥98%. По данным фирмы Шерритт Гордон, выщелачивание следует вести при температуре 80—110° С, парциальном давлении кислорода 0,035—0,7 (оптимум 0,35) *Мн/м²* (0,35—7 *ат*). Конечная кислотность не указана, длительность процесса 4—6 *ч*. Извлечение меди в раствор более 95%, извлечение серы в элементарную форму не указано.

На рис. 77 показана кинетика перехода в раствор главных компонентов концентрата. Железо троилита очень быстро переходит в раствор в виде $FeSO_4$, связывая соответствующую часть кислоты, предназначенную для получения сульфата меди по суммарной реакции (64). По мере уменьшения кислотности ускоряется окисление и гидролиз железа с постепенным освобождением большей части временно связанной кислоты, которая вступает в реакцию с ковеллином.

Поскольку, однако, скорость выщелачивания ковеллина по реакции (62) прямо пропорциональна кислотности раствора, чем больше троилита в концентрате, тем ниже уровень кислотности, при котором протекает выщелачивание ковеллина.

Слишком высокое содержание троилита в штейне приводит к столь значительному понижению кислотности, при котором сера ковеллина окисляется уже не до элементарной, а до сульфатной, что исключает возможность замыкания процесса по серной кислоте.

Следовательно, при должном выборе состава концентрата или штейна, начального соотношения жидкого к твердому и концентрации кислоты в начале и конце выщелачивания Cu_2S реагирует практически полностью по реакции (64), а концентрация железа в растворе падает до сравнительно невысокого уровня: 1—2 *г/л*. Эта концентрация общего железа обеспечивает высокий катодный выход по току (от 88 до 95%) при электролизе меди с нерастворимыми анодами. Железо, таким образом, является ненакапливающейся примесью. В отличие от него присутствующие в сырье никель и кобальт или цинк и кадмий накапливаются в оборотном растворе. В Гинцветмете разработана технология вывода накапливающихся компонентов из оборотного раствора и поддержания концентрации их на

приемлемом для основных технологических операций уровне. Разработана также и технология извлечения элементарной серы (совместно с селеном) из железосерных хвостов выщелачивания. Конечные железистые кеки аккумулируют все платиноиды, благородные металлы и теллур. В случае малого содержания железа в сырье кеки получаются столь же богатыми этими компонентами, как и анодные шламы от электролитического рафинирования меди по обычной технологии. Благодаря фильтрации раствора сульфата меди от шлама перед поступлением на электролиз или восстановление водородом металлическая медь (катодная или порошковая) получается особо высокого качества. Так, в варианте с электролизом из медного концентрата от разделения файнштейна получается катодная медь, содержащая примесей на один порядок меньше, чем по нормам ГОСТа СССР на медь марки М-0. Особенно важно отметить значительное понижение содержания в ней платиноидов и благородных металлов.

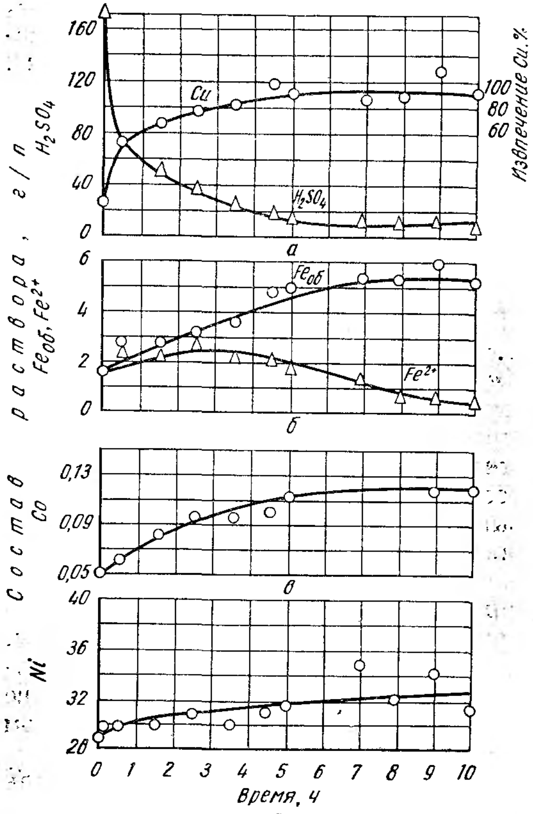


Рис. 77. Кинетика окислительного выщелачивания медного концентрата, полученного при флотационном разделении файнштейна при p_{O_2} = 0,2 *Мн/м²* (2 *ат*) [4] и температуре 110° С:
а — Cu и H_2SO_4; *б* — $Fe_{общ}$ и Fe^{2+}; *в* — Co; *г* — Ni

В табл. 29 представлен химический состав сырья и продуктов основных операций.

Аммиачный способ переработки халькопиритных концентратов и медного штейна наиболее детально разработан в Канаде В. Н. Маковым с сотрудниками [73].

На рис. 78 представлена аппаратурно-технологическая схема переработки халькопиритового флотационного концентрата обогатительной фабрики Линн Лейк на полузаводской установке никелевого завода фирмы Шерритт Гордон Майнс.

Пульпа для выщелачивания содержит 20% концентрата (по массе), свежий раствор аммиака, оборотный раствор сульфата аммония после операции восстановления меди (табл. 30). Выщелачивание производят в горизонтальном многокамерном автоклаве из высоколегированной хромоникельмолибденовомедной стали. Непрерывное выщелачивание длится 12 *ч* при температуре 92° С и общем избыточном давлении 0,7 *Мн/м²* (7 *ат*). Окислитель — сжатый воздух.

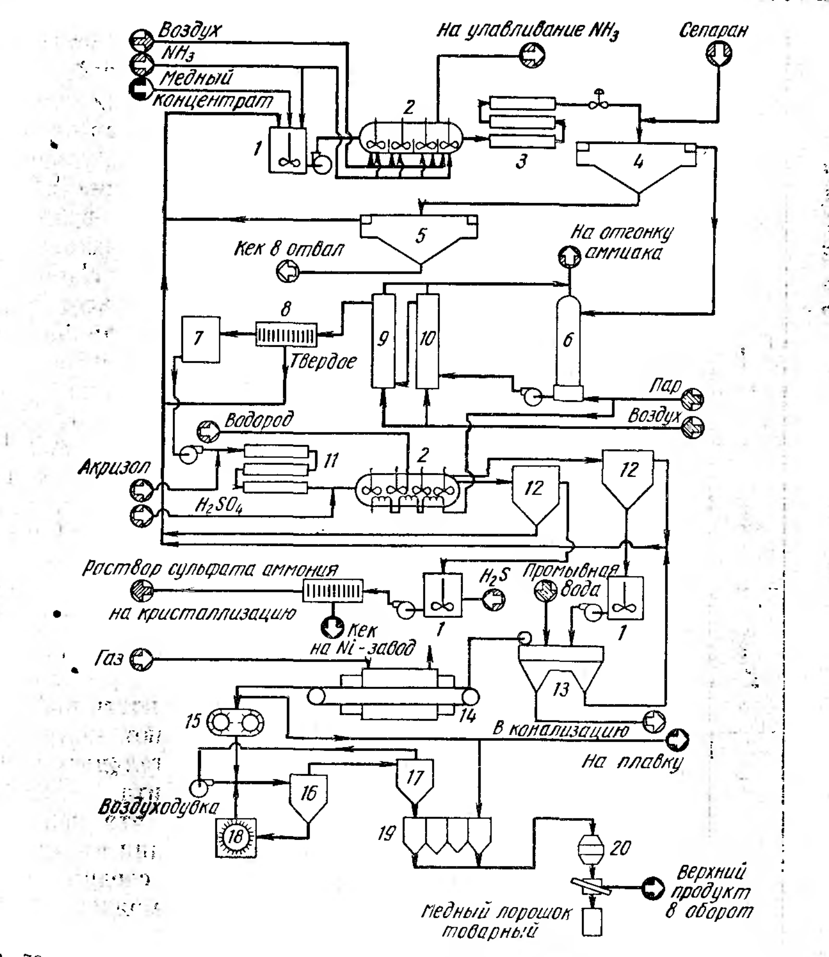


Рис. 78. Аппаратурно-технологическая схема переработки халькопиритного концентрата на медный порошок и сульфат аммония (Шерритт Гордон) [73]:
1 — чан с мешалкой; *2* — автоклав; *3* — холодильник; *4* — сгуститель; *5* — промывка декантацией; *6* — перегонная колонка; *7* — запасной чан; *8* — фильтр; *9* — окисление соединений серы; *10* — гидролиз сульфамата; *11* — теплообменник; *12* — резервуар для хранения пульпы медного порошка; *13* — фильтр; *14* — печь; *15* — молотковая дробилка; *16* — воздушная классификация; *17* — циклон; *18* — мельница; *19* — бункера; *20* — мешалка

Повышение температуры от 92 до 149° С значительно ускоряет процесс выщелачивания, однако эффект этот ощущается в основном на начальных стадиях. В то же время все значительнее выявляется ряд отрицательных факторов, удорожающих эксплуатацию: резко увеличивается общее давление и вместе с ним расходы на компримипи-

Таблица 29

Состав сырья и промежуточных продуктов переработки медного концентрата от разделения файнштейна [73] *

Наименование	Cu	Ni	$Fe_{общ}$	Co	S	Se	As	H_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$
Концентрат	65,3	2,7	3,62	0,13	21,3	0,02	—	—	—
Оборотный раствор	22,9	30,0	1,3	—	—	—	—	154	30
Раствор после выщелачивания	106—126	35,0	1,5—4,0	0,1—0,2	—	—	—	2—4	30
Хвосты выщелачивания (сухие)	3,4—7,3	1,3—2,4	10,9—13,5	0,05—0,11	82—84	0,1—0,2	0,015	—	—

* Состав твердого приведен в процентах, растворов — в г/л.

рование воздуха, подачу пульпы, повышается выпарка воды и отгонка аммиака из раствора с отработанным воздухом и вследствие этого увеличиваются потери тепла (источником которого являются экзотермические реакции), агрессивность раствора, в результате повышается стоимость автоклавов и вспомогательного оборудования (насосов и др.). Наконец, как было указано выше, с возрастанием температуры аммиачных растворов интенсифицируется распад аммиачных комплексов цветных металлов и увеличивается образование гидроферритов. Это влечет за собой снижение извлечения кобальта и никеля. Так, извлечение никеля при температуре 93° С составляет 84%, а при 149° С — всего 12,5% при неизменном извлечении меди около 97%.

Высокая концентрация меди (интенсивного катализатора при окислении ненасыщенных соединений серы в растворе) и относительно большая длительность выщелачивания обеспечивают получение раствора с незначительным количеством гипосульфита, политионата и сульфамата, что ускоряет последующие операции окисления и гидролиза этих соединений и предотвращает возможность загрязнения медного порошка сульфидной серой, образующейся при взаимодействии ненасыщенных соединений серы с водородом при высоких температурах и давлениях.

Иное по сравнению с рассмотренным технологическое и аппаратурное решение было найдено для операции выщелачивания медного сульфидного промпродукта, получающегося на никелевом за-

Таблица 30

Типичный состав промежуточных и основных продуктов * [73]

Наименование	Cu	Ni	Fe	S	S_{SO_4}	Ненасыщенные соединения серы	NH_3 (общ)	NH_3 (своб)	NH_2	$(NH_4)_2SO_4$	Молярное отношение NH_3 (своб): Cu
Медный концентрат фабрики Линн Лейк	30,4	0,49	31,2	29,7	—	—	—	—	—	—	—
Исходный раствор	0,2	0,06	—	—	31,0	—	76,5	45,0	—	123	—
Раствор после выщелачивания	56,5	0,88	—	—	82,5	0,3	148,8	98,0	6,5	168	6,5
Кек	1,27	0,10	55,0	4,1	—	—	—	—	—	—	—
Раствор после отгонки аммиака, окисления и гидролиза	64,1	1,0	—	—	94,1	—	125,0	60,0	0,1	244	3,5
Исходный раствор перед восстановлением	62,0	0,97	—	—	110,0	—	121,0	38,0	0,1	315	2,3
Восстановленный раствор	0,4	1,09	—	—	123,0	—	135,0	5,1	—	500	—
Медный порошок товарный	99,7	0,008	0,005	0,03	—	—	—	—	—	—	—

* Состав твердого в процентах, растворов — в г/л.

воде фирмы Шерритт Гордон. Этот промпродукт содержит 66,8% Cu, 19,9% S, 1,04% Ni, 1,5% Fe и 0,8% нерастворимых. Медь представлена смесью высокодисперсных сульфидов Cu_2S и CuS, поэтому для перевода всей меди в раствор в форме $Cu(NH_3)_4SO_4$ необходимо присутствие в исходном растворе, помимо аммиака, сульфата аммония. Чтобы упростить технологическую и аппаратурную схему, непрерывное выщелачивание ведут при высоких параметрах — температуре 219° С и общем давлении 4 *Мн/м²* (40 *ат*) в течение 30 *мин*. Автоклав представляет собой пачук, работающий под давлением. Пульпа и сжатый воздух подаются снизу, через конус. Степень использования кислорода воздуха очень высокая — 85%, ненасыщенных соединений серы в растворе нет, сульфиды разлагаются практически полностью.

Технологические схемы переработки цинковых концентратов

Автоклавные схемы переработки сульфидных цинковых концентратов разрабатываются с целью решения проблемы более экономичного получения электролитного цинка, цинкового купороса или окиси цинка (пигмента) с попутным извлечением серы либо в виде элементарной, либо в виде сульфата аммония. Обычно для переработки выбирают концентраты, либо значительно обогащенные примесями (железом, мышьяком, растворимым кремнеземом и др.), что затрудняет их переработку по существующим схемам, либо в тех случаях, когда попутное получение серной кислоты менее экономично, чем элементарной серы.

Институтом химии Груз. ССР совместно с Гипроникелем разработана схема получения цинкового купороса из концентрата от обогащения руды месторождения Кваиси [21, 74]. По этой схеме концентрат, содержащий 44% Zn, 27% S и 5% Fe, в виде водной пульпы с 6—22% твердого выщелачивают под давлением воздуха. Вследствие плохой окисляемости сфалерита параметры выщелачивания высокие — температура до 220° С, общее давление 2,5 *Мн/м²* (25 *ат*), продолжительность 7 *ч*. Выщелачивание в нейтральной среде, как это было установлено еще В. Г. Троневым и С. М. Бондиным [75], тормозится гидролизом сульфата цинка, ведущим к образованию прочных пленок на поверхности частиц концентрата. Поэтому присутствие в концентрате небольшого количества пирита, выщелачивающегося с образованием серной кислоты в количестве, достаточном для предотвращения гидролиза, значительно улучшило параметры операции. Присутствие меди также способствует ускорению выщелачивания и некоторому снижению параметров. В оптимальных условиях: pH = 2 — 4, температура 200° С, $p_{O_2} = 1$ *Мн/м²* (10 *ат*), измельчение концентрата на 100% до —37 *мкм*, продолжительность выщелачивания, обеспечивающая перевод до 96% сульфида цинка в сульфат, составляет 3 *ч*. После выщелачивания пульпа поступает на фильтрацию, затем раствор сульфата цинка очищают от примесей

и выпаривают для кристаллизации из него стандартного сульфата цинка.

В 1958—1961 гг. Ф. А. Форвард и Г. Велтман предложили одностадийную автоклавно-электролитную схему переработки стандартных цинковых концентратов с получением элементарной серы [76—78]. Схема замкнута по растворителю — серной кислоте, согласно следующим основным реакциям: выщелачивание по реакции (68) и электролиз цинка

$$ZnSO_4 + H_2O + 2e^- = Zn + H_2SO_4 + {}^1/_2O_2.$$

Небаланс кислоты в схеме может быть вызван присутствием в концентрате значительных количеств галенита, выщелачивание которого приводит к образованию сульфата свинца быстрее, чем проходит реакция (68). Железо, входящее в состав цинковой обмотки и минералов меди, выщелачивается и переходит в раствор, в котором постепенно окисляется и выпадает в осадок. Конечный раствор после выщелачивания имеет pH = 1,1 — 1,3 (концентрация свободной кислоты 4—6 *г/л*), что обеспечивает присутствие в нем 1—1,4 *г/л* Fe. Это количество значительно выше, чем в стандартном процессе переработки цинковых концентратов, что потребовало разработки специального метода очистки раствора от железа и других гидролизующих примесей (SiO_2, As, Sb) в автоклаве. По данным Ф. А. Форварда и Г. Велтмана, выщелачивание концентрата осуществляется в одну стадию при температуре до 115° С и $p_{O_2} = 0,14$ *Мн/м²* (1,4 *ат*), измельчении концентрата до минус 44 *мкм*. При выщелачивании в течение 2—4 *ч* извлечение в раствор цинка составляет 97—99%.

Для извлечения элементарной серы из кека были рекомендованы флотация или фильтрация при температуре около 140° С.

Схема Ф. Форварда относительно проста и позволяет полностью избавиться от обжига концентрата, вельцевания остатков от выщелачивания, пылеулавливания и получать элементарную серу. Эффективность данной схемы особенно заметна при переработке марматитовых цинковых концентратов, дающих при обжиге большое количество ферритов и низкий прямой выход цинка.

Однако проведенное в 1960—1962 гг. И. М. Неленем в Гинцветмете исследование [79] показало, что одностадийная схема Ф. А. Форварда не обеспечивает устойчивого получения высоких показателей по прямому извлечению в раствор цинка, без чего сразу теряется ее основное преимущество перед обычной технологией производства цинка.

Было выявлено, казалось, парадоксальное положение: чем меньше примесей (железа и меди) содержал концентрат, тем хуже он выщелачивался в автоклаве. Особенно большую роль в процессе выщелачивания играет медь; при отсутствии ее процесс протекает медленно и неполно. Изучение деталей процесса позволило разработать более совершенную схему двухстадийного противоточного автоклавного выщелачивания [18, 79, 80], представленную на рис. 79. Эта схема была затем на других цинковых концентратах проверена и усовер-

шенствована в Уральском политехническом институте [81, 82] и в Иргиредмете [83].

При двухстадийном выщелачивании на второй стадии, где обеспечивается высокая полнота разложения сульфида цинка, поддерживают высокие конечные кислотность раствора и концентрацию меди, а на первой стадии, на которой получают конечный раствор, — высокое отношение свежего концентрата к раствору, что позволяет резко снизить кислотность раствора, окислить и осадить железо. В целом сокращается продолжительность выщелачивания и обеспечивается высокое извлечение цинка, кадмия, элементарной серы. На рис. 80 показана кинетика, а в табл. 31 — составы растворов двухстадийного процесса выщелачивания красноуральского концентрата, имеющего следующий состав: 46,7% Zn, 0,15% Cd, 1,3% Cu, 0,45% Pb, 11,16% Fe, 35,4% S, 1,0% SiO_2, 0,14% As.

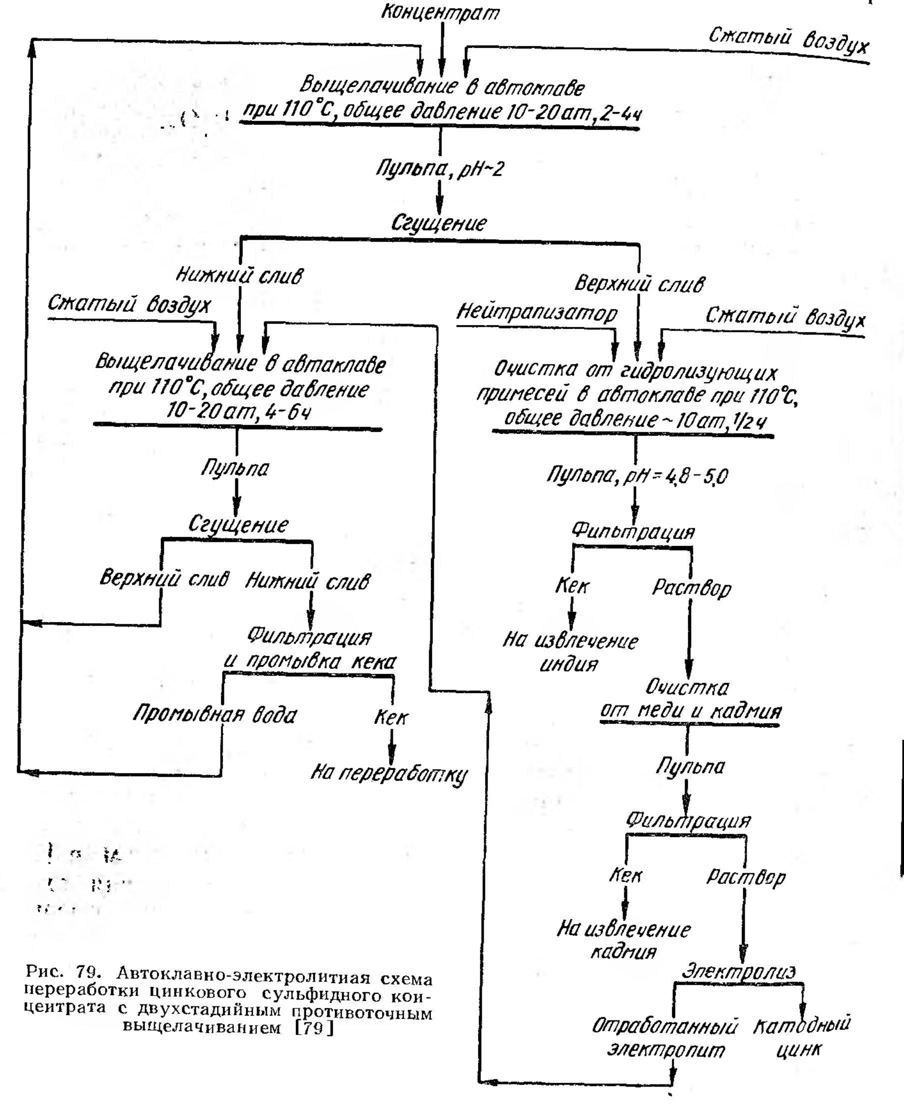


Рис. 79. Автоклавно-электролитная схема переработки цинкового сульфидного концентрата с двухстадийным противоточным выщелачиванием [79]

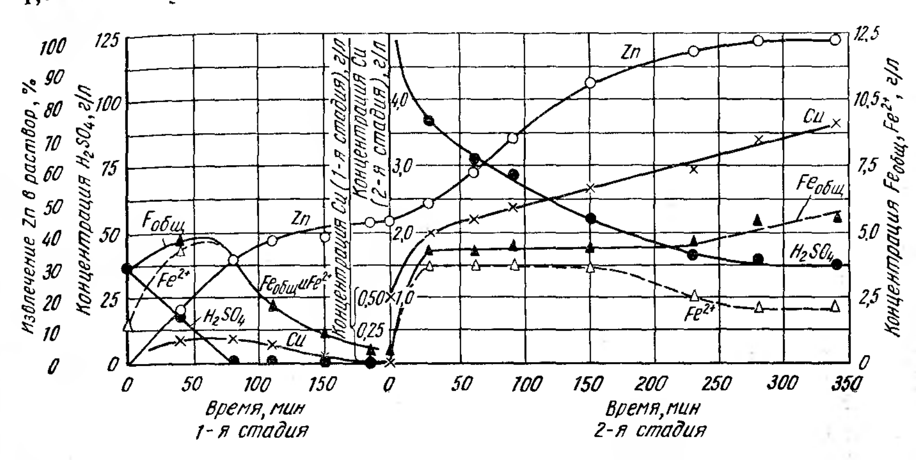


Рис. 80. Кинетика извлечения цинка в раствор и изменения концентраций H_2SO_4 и примесей при двухстадийном противоточном выщелачивании красноуральского цинкового концентрата при 110° С и p_{O_2} = 0,3 $Мн/м^2$ (3 *ат*) [79]

Составы осадков от выщелачивания и выход их по циклам приведены ниже:

№ цикла	I	II	III	IV
Выход осадка (сухого), %	48,7	46,0	43,5	40,0
Состав осадка, %:				
Zn	0,85	0,70	2,07	0,75
Cd	0,003	0,0016	0,006	—
Cu	0,82	0,65	1,72	0,73
Fe	19,05	18,93	20,78	14,93

Аммиачное выщелачивание цинковых концентратов было разработано в Гинцветмете в 1955—1958 гг. И. М. Неленем и С. И. Соболем [22]. Как и в случае кислотного выщелачивания, в аммиачной среде быстрее и полнее выщелачиваются низкосортные концентраты.

Переход в раствор основных компонентов концентрата II (табл. 32) показан на рис. 81. Обращает на себя внимание характер изменения концентрации меди, интенсивный переход которой в раствор наблюдается лишь после того, как большая часть других сульфидов уже разложена. Даже в случае содержания меди в исходном растворе 5 *г/л* концентрация ее в первой пробе (перед подачей кислорода) не превышала нескольких миллиграммов. Это свидетельствует об интенсивном протекании реакции обменного разложения.

Таблица 31

Результаты опытов по двухстадийному многоцикличному выщелачиванию красноуральского цинкового концентрата в горизонтальном автоклаве [79] *1

№ цикла	Стадия выщелачивания	Продолжительность выщелачивания, ч—мин	Наименование раствора	Состав раствора								Извлечение (%) в раствор, направляемый на очистку и электролиз			
				H_2SO_4 г/л	Zn г/л	Cu г/л	Fe г/л	As мг/л	Ni мг/л	Co мг/л	Cd мг/л	Zn*2	Cd*2	Fe*3	Cu*3
I	1	3—30	Исходный	32,96	94,94	1,73	4,02	—	—	—	—	—	—	—	—
			Конечный	0,30	125,24	0,30	1,10	1,75	7,36	3,80	100,0	99,1	99,0	5,45	12,8
	2	8—00	Исходный	139,2	49,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			Конечный	19,7	121,20	3,26	7,15	92,50	6,20	3,52	180,0	—	—	—	—
II	1	3—00	Исходный	31,10	95,40	7,72	7,70	—	—	—	—	—	—	—	—
			Конечный	0,80	129,30	0,03	4,05	2,16	8,64	2,40	120,0	99,3	99,5	20,1	1,3
	2	8—30	Исходный	139,20	49,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			Конечный	21,30	117,16	9,42	9,88	101,50	5,76	3,80	175,0	—	—	—	—
III	1	3	Исходный	29,54	116,15	2,61	3,07	—	—	—	—	—	—	—	—
			Конечный	1,80	138,37	0,094	4,50	28,0	28,0	5,67	186,0	98,1	98,3	25,0	4,6
	2	8	Исходный	145,70	49,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			Конечный	43,41	111,10	3,90	2,04	84,0	8,0	15,8	190,0	—	—	—	—
IV	1	3	Исходный	31,2	115,14	4,76	3,11	—	—	—	—	—	—	—	—
			Конечный	pH=2,5	164,63	0,35	2,03	—	—	—	—	99,4	—	10,0	3,7
	2	8	Исходный	145,7	47,21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			Конечный	33,5	110,09	5,98	11,25	—	—	—	—	—	—	—	—

*1 При проведении эксперимента парциальное давление кислорода составляло в среднем 0.3 *Мн/м²* (3 *ат*), температура 110° С.
*2 % (по кеку). *3 % (по раствору).

Таблица 32

Химический состав цинковых концентратов, % [21]

Концентрат	Zn	Cu	Cd	Pb	Fe	As	SiO_2	$S_{общ}$	В том числе S_{SO_4}
I	47,20	0,08	0,10	2,0	8,82	0,04	0,1	34,19	0,95
II	41,3	1,0	0,16	1,1	18,3	0,06	0,85	30,1	—
III	42,53	1,21	0,65	1,39	4,35	0.04	9,28	23,34	0,86

Интересно также отметить, что выщелачивание высококачествен-ного концентрата I протекало наиболее медленно, в то время как низкосортный концентрат II растворялся с наибольшей скоростью,

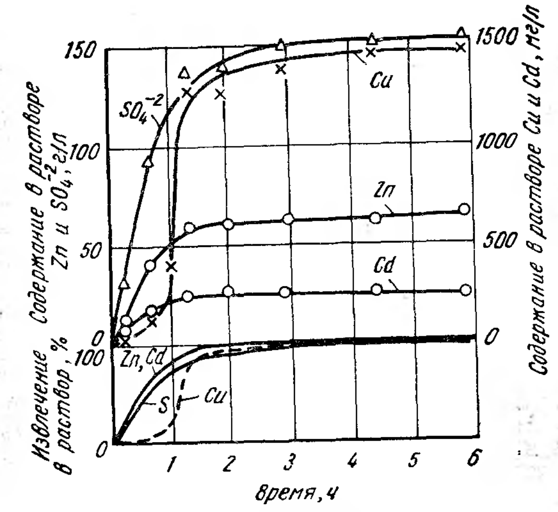


Рис. 81. Извлечение компонентов из цинкового концентрата II при аммиачном выщелачивании при 140° С и p_{O_2} = 0,7 *Мн/м²* (7 *ат*) [22]

что объясняется различным содержанием мартатита и меди в эти концентратах. Добавка меди в выщелачивающий раствор позволил значительно увеличить скорость выщелачивания концентрата I за 1 *ч* без добавки меди выщелачивалось 52% Zn, а с добавкой 1 *г/л* C 73% Zn.

Технологические схемы переработки сульфидных свинцовых концентратов

Автоклавные методы переработки содержащего свинец сырь не вышли еще из стадии поисковых экспериментов, в которых наме тились два принципиально отличных друг от друга метода.

К первому могут быть отнесены исследования, базирующиес на использовании окислительного выщелачивания сульфида свинца -

галенита под давлением кислорода (воздуха), ко второму — выщелачивание галенита под давлением газа-восстановителя.

По первому методу стремятся окислить сульфидную серу галенита в элементарную или сульфатную, связав свинец либо в малорастворимые соединения (например, сульфат), либо в соединения, обладающие высокой растворимостью в водных растворах (например, уксуснокислый свинец, плюмбит натрия).

По второму методу свинец по мере перехода в раствор восстанавливают водородом до металлического состояния.

Первые исследования по окислительному выщелачиванию галенита были осуществлены в 1953—1958 гг., они имели целью изучение закономерностей процесса, но не привели к созданию конкретных технологических схем.

Так, Дж. Халперн с сотрудниками [84] исследовал кинетику и механизм выщелачивания галенита в растворах едкого натра с образованием растворимого в щелочной среде плюмбита:

$$PbS + 2O_2 + 3OH^- \rightarrow HPbO_2^- + SO_4^{2-} + H_2O. \qquad (106)$$

Изучение этой реакции показало, что скорость разложения галенита прямо пропорциональна корню квадратному из парциального давления кислорода. Энергия активации процесса при температуре 93—175° С равна 26,4 *кдж/моль* (6300 *кал/моль*) при концентрации NaOH 0,5 *моль/л*, $p_{O_2} = 0{,}57$ *Мн/м*^{2} (5,65 *ат*). С повышением концентрации щелочи скорость реакции в этом температурном интервале падает в связи с уменьшением растворимости кислорода в концентрированных растворах едкого натра. Увеличение скорости перемешивания ускоряет процесс лишь при высоких концентрациях щелочи. С. С. Сеймис и др. [85] исследовали аналогичный процесс, но в кислой среде — в водном растворе ацетата аммония:

$$PbS + {}^1/_2O_2 + NH_4Ac \rightarrow PbAc + S^\circ + 2NH_3 + H_2O.$$

Образующаяся элементарная сера осаждается в виде плотной пленки на поверхности галенита и тормозит развитие процесса. Вследствие этого скорость выщелачивания практически остается постоянной с изменением концентрации растворителя и парциального давления кислорода. Энергия активации процесса 65,0 *кдж/моль* (15,5 *ккал/моль*). Наиболее медленная стадия, по мнению авторов, заключается в диффузии свинца (в виде ионов Pb^{+2}) через пленку элементарной серы.

Результаты этих исследований представляются странными: для первой реакции, все продукты которой растворимы, энергия активации в два с лишним раза ниже, чем для второй, характеризующейся наличием серьезного диффузионного торможения.

Под руководством Ф. Форварда (Канада) в течение ряда лет производится разработка гидрометаллургических схем производства свинца, в которых используется один и тот же способ — в начале процесса сульфидный свинцовый концентрат подвергается окисли-

тельному автоклавному выщелачиванию с превращением свинца в сульфат [86].

Для извлечения свинца из остатка от выщелачивания предложено применять водные растворы некоторых алкилен- и алканоаминов (табл. 33). Эти соединения относятся к классу оснований и дают растворы с pH от 8 до 14. При взаимодействии с кислотами образуются соли аминов, из которых свободный амин может быть выделен более сильными основаниями. Сульфиды металлов и свободные металлы при отсутствии окислителей в аминах не растворяются. В то же время растворимые в воде соли и окислы меди, свинца, никеля, кадмия, кобальта, серебра и двухвалентного железа образуют с аминами комплексы, в известной степени подобные аммонийным, и переходят в раствор. Основные составляющие пустой породы, а также соединения висмута в раствор не переходят; незначительной растворимостью обладают лишь гидратированные окислы олова, мышьяка, сурьмы.

Таблица 33

Некоторые алкилен- и алканоламины

Обозначение	Название	Формула
ЕДА	Этилендиамин	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$
РДА	Пропилендиамин	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$
ДЕТА	Диэтилентриамин	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$
ТЕТА	Триэтилентетраамин	$NH_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$
ТЕРА	Тетраэтиленпентамин	$NH_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_3CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$

Химизм растворения сульфата свинца в водных растворах алкилен- и алканоламинов сводится к образованию соответствующего комплекса, например:

$$PbSO_4 + 2ЕДА \rightleftarrows [Pb(ЕДА)_2]SO_4.$$

В случае присутствия свинца в виде его окиси реакция растворения может быть осуществлена при добавлении серной кислоты.

Растворение легко протекает при комнатной температуре, причем концентрация свинца в растворе может быть очень высокой (до 680 *г/л*). Однако использование на практике столь концентрированных растворов невозможно вследствие их высокой вязкости, приводящей к получению большого объема промывных растворов.

Обработка углекислотой полученных таким способом растворов при температуре 20° С позволяет осадить свинец в виде основного карбоната:

$$2\,[Pb(ЕДА)_2]SO_4 + 3CO_2 + 5H_2O =$$
$$= PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + (ЕДА)_2\,H_2CO_3 + (ЕДА)_2\,H_2SO_4;$$

остаточная концентрация свинца в растворе около 1 *г/л*.

Основное достоинство процесса карбонизации заключается в том, что осаждения каких бы то ни было других металлов, кроме свинца, при этом не происходит. Это и определяет возможность получения свинца высокого качества.

Восстановление металла из основного карбоната может быть осуществлено с помощью различных восстановителей при температуре порядка 800° С.

Раствор после осаждения свинца регенерируют добавлением CaO при комнатной температуре и возвращают в процесс.

Металл, получающийся по этой схеме, содержит свыше 99,99% Pb при практически полном отсутствии серебра (менее $5 \cdot 10^{-6}$%).

Головная операция разработана авторами в нескольких вариантах, первым из которых был вариант с выщелачиванием сырья в растворе серной кислоты. Впоследствии был разработан вариант выщелачивания в растворе аммиака и сульфата аммония [87], по которому к материалу для автоклавов предъявляют менее жесткие требования. Аммиачно-сульфатный раствор в этом варианте схемы является оборотным. Авторы показали, что окисление галенита в воде протекает очень медленно, но он полностью превращается в сульфат свинца при pH = 5,5, вероятно, в 2 стадии, из которых вторая — быстрая:

$$PbS + 2O_2 + H_2O \rightarrow [Pb(OH)_2 + H_2SO_4] \rightarrow$$
$$\rightarrow PbSO_4 + H_2O.$$

При введении аммиака процесс выщелачивания существенно ускоряется, химизм его изменяется:

$$2PbS + 4O_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Pb(OH)_2 + 2H_2SO_4 + 2NH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow PbOH^+ + OH^- + PbSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow PbO \cdot PbSO_4 + H_2O + (NH_4)_2SO_4.$$

Если в раствор ввести еще сульфат аммония, то устанавливается равновесие:

$$PbO \cdot PbSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2NH_3 + H_2O,$$

приводящее к переводу практически всего свинца в сульфат.

Технологическую схему авторы проверяли на концентрате следующего состава: 66,2% Pb; 3,0% Zn; 0,2% Cu; 11,4% Fe; 14,5% S; 0,8% нерастворимых.

Пульпа содержала 14% твердого (соотношение ж : т = 6 : 1), молярное отношение NH_4^+ к Pb $\geqslant$ 4, температура 90—120° С, p_{O_2} = = 0,14—0,34 *Мн/м²* (1,4—3,4 *ат*). В этих условиях за 2—3 *ч* 98—99% галенита превращалось в сульфат свинца. Присутствию в сырье до 5% Fe авторы приписывают каталитическое влияние, ускоряющее

выщелачивание галенита в аммиачных растворах, но не замечают каталитического действия аммиакатов меди, установленного С. И. Соболем [22].

Достоинства схемы следующие: 1) все процессы протекают при умеренных или низких температурах (кроме восстановления окиси свинца); 2) почти все реагенты регенерируются; 3) свинец получается высокого качества. Недостатки: 1) большое число операций (от головной операции до получения металлического свинца), что может

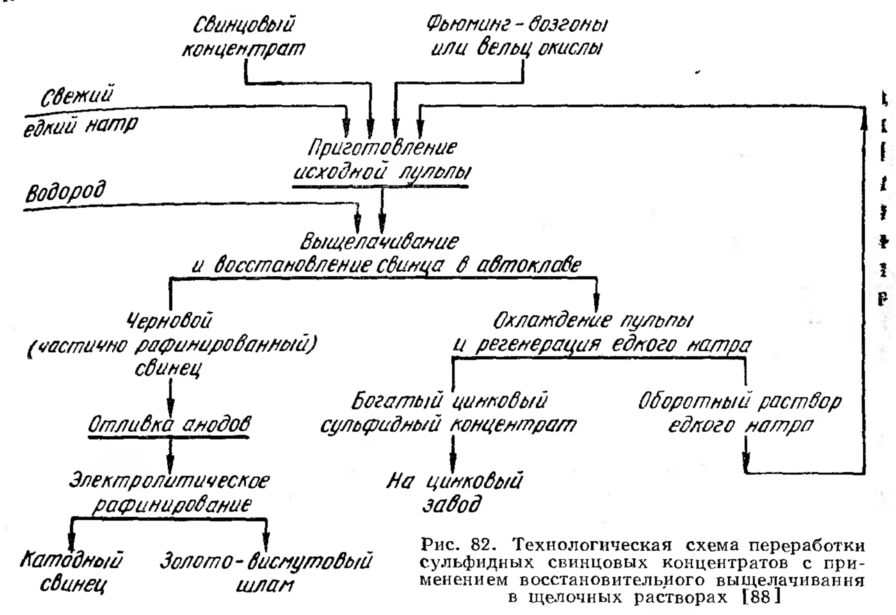


Рис. 82. Технологическая схема переработки сульфидных свинцовых концентратов с применением восстановительного выщелачивания в щелочных растворах [88]

явиться источником потерь свинца и реагентов; 2) высокая токсичность соединений свинца и постоянный контакт с ними производственного персонала.

Стремление к всемерному сокращению числа операций получения металлического свинца, интенсификации производственных процессов, автоматизации их и обеспечению лучших санитарных условий нашло отражение в технологической схеме, предложенной С. И. Соболем [88, 89], один из вариантов которой показан на рис. 82. Основная операция схематически описывается уравнением

$$PbS + 2OH^- + H_2 = Pb + S^{2-} + 2H_2O. \qquad (107)$$

При проведении процесса в растворе едкого натра под давлением водорода выщелачивающийся в форме плюмбита натрия свинец немедленно восстанавливается до металлического состояния. Если температура процесса ниже точки плавления свинца (327° С), последний образует дисперсный порошок, отделение которого от нерастворимых компонентов (сульфидов железа, меди и других металлов) весьма

затруднено и приводит к получению низкокачественного продукта. Осуществление процесса при температуре несколько выше 327° С позволяет получать свинец в виде жидкого сплава с серебром, золотом, висмутом и оловом, который хорошо отделяется от всех других компонентов.

Теоретически в этих условиях (сильнощелочная среда, высокая температура) для восстановления свинца из раствора его соли необходимо ничтожно малое парциальное давление водорода (порядка тысячных долей атмосферы). Практически процесс проводили при p_{H_2} около 1—1,5 *Мн/м²* (10—15 *ат*), а общее давление составляло 11,5—12,5 *Мн/м²* (115—125 *ат*). Следует отметить исключительно высокую полноту и скорость процесса выщелачивания — восстановления свинца (порядка 5—10 *мин*) и экзотермичность реакции. Продукты головной операции следующие: жидкий свинец (который необходимо подвергнуть рафинированию обычными методами для извлечения олова, золота, серебра и висмута), раствор сернистого натра, содержащий цинкат натрия, соли мышьяка, сурьмы и кремния, и твердый остаток, содержащий сульфиды ряда тяжелых металлов и соединения кальция, магния и др.

При охлаждении раствора из него осаждается сульфид цинка по реакции (101), являющейся обратимой.

Чтобы рассмотренная схема была экономичной, необходимо разработать эффективную технологию получения чистого сернистого натра из отработанного раствора (или получения из него щелочи для возвращения ее в процесс) и создать автоклавную аппаратуру из материала, позволяющего надежно вести процесс в агрессивной среде и при весьма высоких параметрах (давление, температура).

Е. И. Пономарева и Е. Г. Свирчевская предложили иной способ переработки полиметаллического сырья [90], по которому выщелачивание сульфидов свинца и цинка также производится по реакции (101) раствором едкого натра в автоклавах, но при более низкой температуре — около 230° С [давление 2,5 *Мн/м²* (25 *ат*)]. Для регенерации едкого натра выщелачивание производится в присутствии окиси меди:

$$Na_2S + CuO + H_2O = CuS + 2NaOH.$$

Выделение свинца и цинка из щелочных растворов может быть осуществлено электролизом. Кеки, содержащие в основном сульфиды меди и железа, необходимо обогащать для получения богатого медного концентрата, часть которого после окислительного обжига возвращают в процесс.

Технологические схемы переработки сульфидных никелевых и кобальтовых руд, концентратов и промпродуктов металлургических производств

Никелевые сульфидные руды, за редкими исключениями, бедны и их предварительно подвергают флотационному обогащению. Продукт последнего (флотационный пентландитовый концентрат) лишь

в одном случае оказался достаточно богатым никелем, чтобы его можно было экономически выгодно непосредственно переработать гидрометаллургическим способом с применением автоклавной технологии (завод фирмы Шерритт Гордон Майнс в Канаде, г. Форт Саскачеван). В большинстве случаев богатые сульфидные никелевые концентраты, к переработке которых были успешно применены автоклавные методы, являются полупродуктами различных пиро- и гидрометаллургических процессов переработки сульфидных медно-никелевых и окисленных никелевых руд. Концентраты пирометаллургических процессов (флотоконцентраты от разделения медно-никелевых файнштейнов, роштейны или файнштейны — продукты конвертирования железо-никелевых штейнов) в основном содержат Ni_3S_2, а концентраты, осажденные из никельсодержащих растворов, — NiS.

Аммиачные окислительные процессы

Наиболее крупным из автоклавных предприятий, перерабатывающих сульфидные никелевые концентраты, является завод в г. Форт Саскачеван. Завод перерабатывает рудный концентрат обогатительной фабрики Линн Лейк (табл. 34), отличающийся низким содержанием металлов платиновой группы — всего 0,5 *г/т*. Технологическая схема была разработана Ф. Форвардом и В. Маковым с сотрудниками [91—93]. Лабораторные исследования заняли около 2 лет (начало — 1947 г.). Далее технологию и аппаратуру отработали в течение следующих трех лет на последовательно сооружаемых трех полузаводских установках производительностью 1—1,3 *т* концентрата в сутки, из которых только третью рассматривали как прообраз будущего промышленного предприятия. Завод был пущен в августе 1954 г. и к февралю 1955 г. достиг проектной производительности, составлявшей по концентрату 235 *т*/сутки, а по конечной продукции в год: 7600 *т* никеля металлического, 135 *т* кобальта металлического, 900 *т* меди (в виде сульфида), 63 000 *т* сульфата аммония. По-видимому, оборудование было установлено с значительными резервами, поскольку почти без увеличения его численности и изменения параметров процесса производительность завода к 1962 г. увеличилась почти в два раза и достигла 14 200 *т* никеля в год [94].

Интересно отметить, что на весь комплекс исследовательских и полузаводских работ в течение 6—7 лет было израсходовано 2,5 млн. долл. при стоимости промышленного предприятия 17 млн. долл., включая цех синтетического аммиака на базе природного газа производительностью 70 *т* аммиака в сутки.

Технологическая схема предприятия представлена на рис. 83 и состоит из шести основных операций: 1) выщелачивание; 2) осаждение меди; 3) окисление тионатов и политионатов и гидролиз сульфамата; 4) восстановление никеля; 5) восстановление кобальта; 6) получение сульфата аммония.

Концентрат, к которому с 1964 г. добавляют никелевый штейн [95], подвергают двухстадиальному окислительному выщелачиванию

Таблица 34

Химический состав сырья, полупродуктов, растворов и продукции завода Форт Саскачеван (по данным 1967 г.) [1] [95, 96]

Наименование	Ni	Co	Cu	Fe	$S_{общ}$	$S_2O_3—S_xO_6$	$NH_{3\,своб}/NH_{3\,общ}$	$(NH_4)_2SO_4$
Концентрат фабрики Линн Лейк	10,0	0,45	1,8	37,0	30,0	—	—	—
Штейн фирмы Ле Никель	79,0	1,5	—	0,5	19,0	—	—	—
Раствор после выщелачивания сырья [2]	46	1,0	7,0	—	—	7,0	100/—	—
Раствор, подаваемый на восстановление Ni в автоклаве	45	1,0	0,002	—	115	—	29/—	350
Раствор после восстановления Ni	0,8	1,0	—	—	120	—	2/125	500
Сульфидный Co—Ni осадок . . .	20	30	—	—	30	—	—	—
Раствор, подаваемый на восстановление Co в автоклаве	0,01	80	—	—	—	—	— [3]	600
Металлический Ni (порошок)[4] . .	99,7—99,8	0,07—0,16	0,008—0,040	0,009—0,040	0,008—0,018	Углерод		
Металлический Co (порошок) . . .	0,8	99,1	0,001	0,01	0,02	0,03		

[1] Состав твердого — в %, жидкого — в г/л.
[2] Содержание NH_3 10 г/л.
[3] Молярное отношение $NH_{3\,своб}$: Co от 2 : 1 до 1 : 1.
[4] Данные 1956 г.

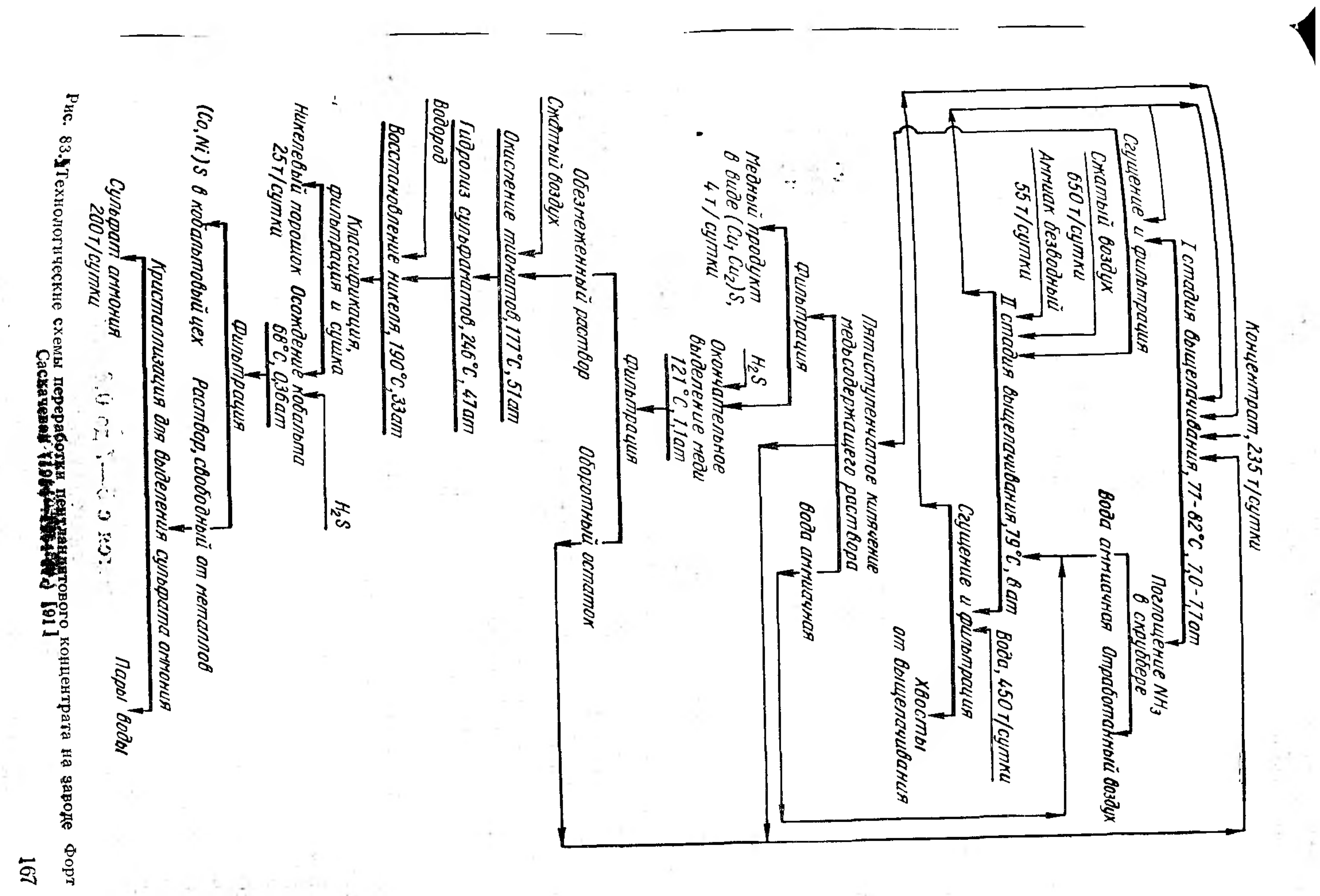


Рис. 83. Технологические схемы переработки пентландитового концентрата на заводе Форт Саскачеван [illegible] [91]

под давлением сжатого воздуха непрерывным противоточным методом в автоклавах при температуре 77—82° С и общем давлении 0,7—0,77 *Мн/м²* (7—7,7 *ат*). Такие условия процесса обеспечивают перевод в раствор 90—95% Ni, 88—92% Cu, 50—75% Co, 60—75% S. Приблизительно треть всей продолжительности операции выщелачивания приходится на первую стадию и две трети — на вторую. Общая длительность выщелачивания первоначально составляла около 15 *ч*. При таких условиях раствор после первой стадии содержит тиосульфата и тионатов достаточно для обеспечения последующей операции осаждения меди.

Первая стадия выщелачивания осуществляется в двух [1] параллельно работающих горизонтальных четырехкамерных автоклавах диаметром 3,35 *м* и длиной 13,72 *м* (объем 120 *м³* — рис. 84). Для перемешивания пульпы служат 4 турбинные мешалки, по одной в каждой камере автоклава. Мешалки снабжены механическим и внутренним гидравлическим уплотнениями, что позволяет производить ремонт привода и уплотнений, не останавливая процесс. Так как реакции выщелачивания экзотермичны, первые две камеры автоклавов первой стадии снабжены змеевиками и кессонами для охлаждения пульпы циркулирующей водой. В качестве конструкционного материала для автоклавов выбрана углеродистая сталь, плакированная на 20% нержавеющей сталью 316.

Автоклавы второй стадии выщелачивания (6 шт.) работают в двух параллельных сериях по три автоклава в каждой.

По размерам и конструкции они подобны автоклавам I стадии.

Химизм автоклавного выщелачивания рассмотрен выше (с. 126).

Отделение пульпы и осветление растворов осуществляются с помощью сгустителей и дисковых вакуум-фильтров. Для предотвращения потерь аммиака вся аппаратура герметизирована.

Хвосты второй стадии выщелачивания промывают и направляют в отвал. Растворы первой стадии выщелачивания, содержащие никель, медь, кобальт и большую часть серы в форме тиосульфата и тионатов, поступают на обезмеживание.

Операцию осаждения меди проводят в серии последовательно соединенных котлов под разрежением с постепенным повышением температуры от 93 до 110° С. При нагреве из раствора отгоняется смесь аммиака и водяных паров, которая далее конденсируется и образует 15%-ный оборотный раствор аммиака. По мере обеднения раствора аммиаком развиваются реакции осаждения сульфида меди. Наилучшие условия осаждения создаются при начальном молярном отношении ненасыщенной серы (тиосульфатной и тионатной) и меди в растворе в пределах 0,8—1,2 и концентрации свободного аммиака около 70 *г/л*. В процессе отгонки контролируется также молярное соотношение $NH_3 : Ni$. В растворе после отгонки аммиака оно не должно превышать 2,3÷2,4 : 1. При указанных условиях содержание меди в растворе снижается с 5—7 до 0,6 *г/л*.

[1] Впоследствии был установлен третий [95].

Осадок сульфида меди отфильтровывают и промывают на фильтрпрессах и направляют на медеплавильный завод. Состав сульфидного осадка следующий: 70% Cu, 0,75% Ni, 20% S.

Глубокую очистку от меди производят параллельно в двух пятикамерных автоклавах при температуре 107—121° С и парциальном давлении сероводорода 0,02—0,11 *Мн/м²* (0,2—1,1 *ат*). Осадок меди, содержащий значительное количество никеля, возвращают на выщелачивание, а раствор с содержанием 0,02 *г/л* Cu поступает в четырехкамерный автоклав с мешалками, где при температуре 177° С и парциальном давлении кислорода 0,7 *Мн/м²* (7 *ат*) [общее давление 5,1 *Мн/м²* (51 *ат*)] происходит окисление тиосульфатной и тионатной серы до сульфатной:

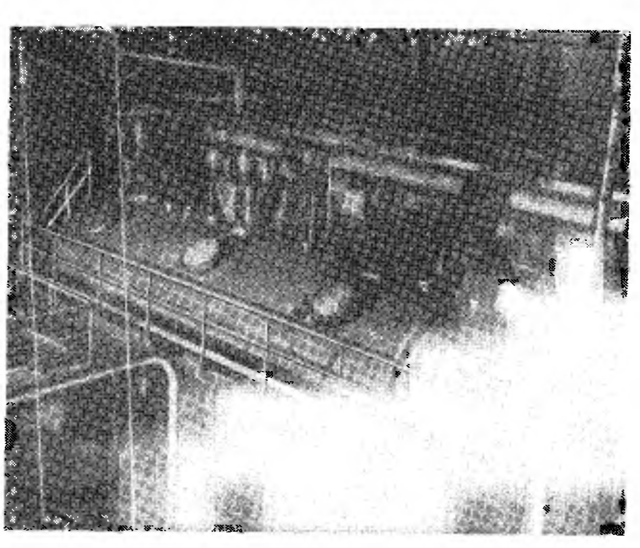


Рис. 84. Автоклавы (120 *м³*) для выщелачивания никелевых концентратов и штейна на заводе Форт Саскачеван [96]

$$(NH_4)_2S_2O_3 + (NH_4)_2S_3O_6 + 4O_2 + 3H_2O + 6NH_3 \rightarrow 5\,(NH_4)_2SO_4.$$

В этой операции содержание тиосульфата и тионатов в растворе снижается до 0,005 *г/л*. Так как раствор содержит значительное количество сульфамата, гидролизирующего лишь при высокой температуре, следующей стадией обработки раствора является нагрев его в двух параллельно работающих автоклавах с мешалками до температуры 246° С [давление 4,7 *Мн/м²* (47 *ат*)]. В результате гидролиза сульфамата:

$$NH_4SO_3NH_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

содержание его в растворе снижается до <0,05 *г/л*. Подготовленный таким образом раствор поступает на восстановление никеля

и кобальта водородом под давлением. Из отработанного раствора кристаллизацией выделяют сульфат аммония, который, как химическое удобрение, направляют в близлежащие сельскохозяйственные районы. Извлечение никеля по схеме в целом составляет 90%, кобальта 45%, меди 89%, серы 75%. Составы растворов, кеков и продукции приведены в табл. 34.

Несмотря на то что на заводе в Форт Саскачеван осуществляется самый длительный из всех известных в настоящее время процессов автоклавного выщелачивания, общая длительность технологического цикла на этом заводе в 15—20 раз меньше, чем на никелевых заводах, работающих по обычной схеме. Съем продукции на 1 $м^2$ площади цеха восстановления никеля в автоклавах более чем в 50 раз превышает съем металла в цехах электролиза никеля.

На рис. 85 и 86 показано расположение оборудования в цехах выщелачивания и восстановления никеля. Высокая производительность и компактное расположение оборудования при полной механизации и автоматизации процесса, достижение хороших качественных показателей по извлечению ценных составляющих сырья и составу продукции обеспечили необходимую экономическую эффективность предприятию, которое в последние годы наладило также извлечение некоторого количества платиноидов и попутное производство ряда аммиачных солей — сульфамата и др.

Возможность применения аммиачного автоклавного выщелачивания к переработке сульфидных медно-никелевых концентратов наших заводов изучалась в Гинцветмете и Гипроникеле.

При разработке в Гинцветмете схемы переработки рудного концентрата, содержащего 3,70% Ni, 1,4% Cu, 0,12% Co, 19,9% Fe, 13,2% S и значительное количество платиновых металлов, селена и теллура, было установлено резкое различие в поведении цветных, редких и драгоценных металлов в процессе выщелачивания [11, с. 140, 97]. Оказалось, что медь, никель и кобальт с предельно достигаемой полнотой могут быть переведены в раствор в весьма короткий срок при сравнительно низких температурах (около 100° С) и парциальном давлении кислорода [0,4—0,5 *Мн/м²* (4—5 *ат*)]. Однако селен, палладий, сера при этих условиях переходят в раствор лишь на 60—70%, платина же полностью остается в осадке. Для извлечения платины и доизвлечения палладия и селена необходимо глубокое окисление сульфидной серы. Выполнение этого условия оказалось возможным либо при одностадийном длительном (9—13 *ч*) выщелачивании при тех же условиях, что связано с некоторым снижением извлечения никеля и кобальта, либо при двухстадийном противоточном выщелачивании. В последнем варианте первая стадия может быть кратковременной (не дольше 1 *ч*), а вторая стадия для ускорения процесса проводится при более высокой температуре (до 130° С) и общем давлении 1,5 *Мн/м²* (15 *ат*) при продолжительности 5—6 *ч*. На первой стадии выщелачивания целесообразно применение концентрированных по аммиаку растворов (23—25% NH_3 по массе) с добавкой около 100 *г/л* сульфата аммония. На второй стадии можно

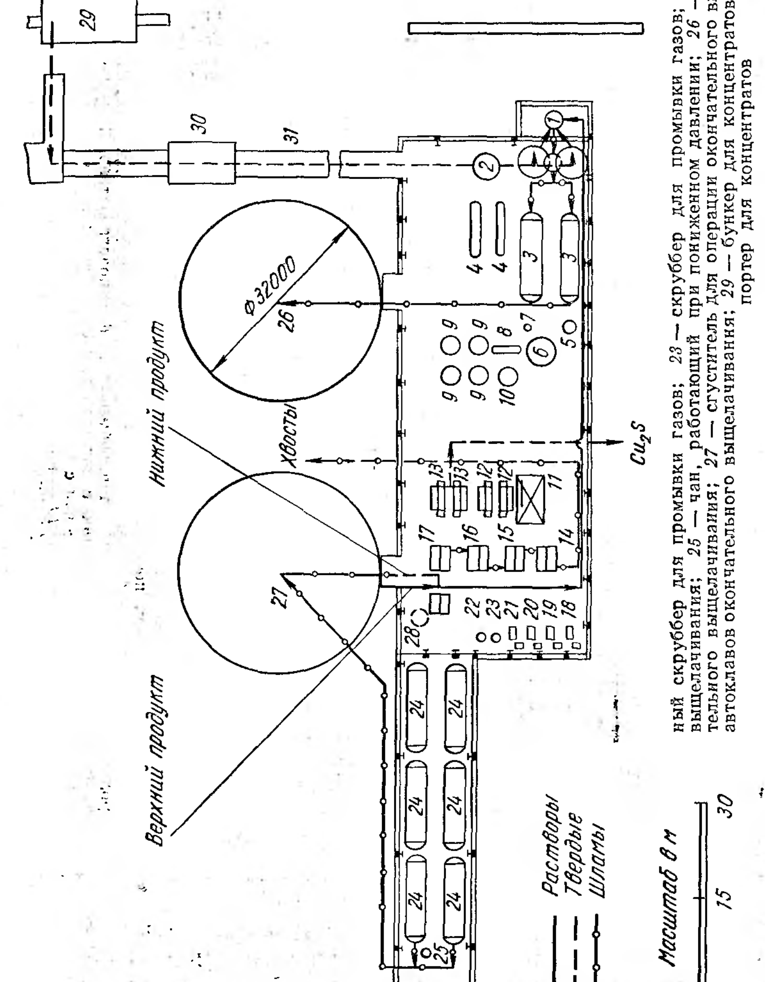


Рис. 85. Расположение основного оборудования в цехе выщелачивания никелевого концентрата завода в Форт Саскачеван [96]:

1 — чан для репульпации концентратов; *2* — чан для питания автоклавов операции осаждения сульфида меди; *3* — автоклавы для предварительного выщелачивания; *4* — автоклавы для осаждения сульфида меди; *5* — скруббер для промывки отходящих газов; *6* — чан для хранения аммиачного раствора; *7* — конденсатор; *8* — холодильник для отходящих газов; *9* — сосуды для кипячения медьсодержащего раствора; *10* — кипятильник для повторного кипячения медьсодержащего раствора; *11* — приборы для контроля и управления; *12* — фильтрпрессы; *13* — фильтрпрессы для отделения сульфида меди; *14* — фильтр для третьей промывки; *15* — фильтр для второй промывки; *16* — фильтр для первой промывки; *17* — фильтр для операции конечного выщелачивания; *18* — фильтр для операции предварительного выщелачивания; *19* — вакуумные насосы системы выщелачивания; *20* — запасной вакуумный насос; *21* — вакуумный насос системы промывки; *22* — вакуумный скруббер для промывки газов; *23* — скруббер для промывки газов; *24* — автоклавы для окончательного выщелачивания; *25* — чан, работающий при пониженном давлении; *26* — сгуститель для операции предварительного выщелачивания; *27* — сгуститель для операции окончательного выщелачивания; *28* — чан для питания автоклавов окончательного выщелачивания; *29* — бункер для концентратов; *30* — грохот и дробилка; *31* — транспортер для концентратов

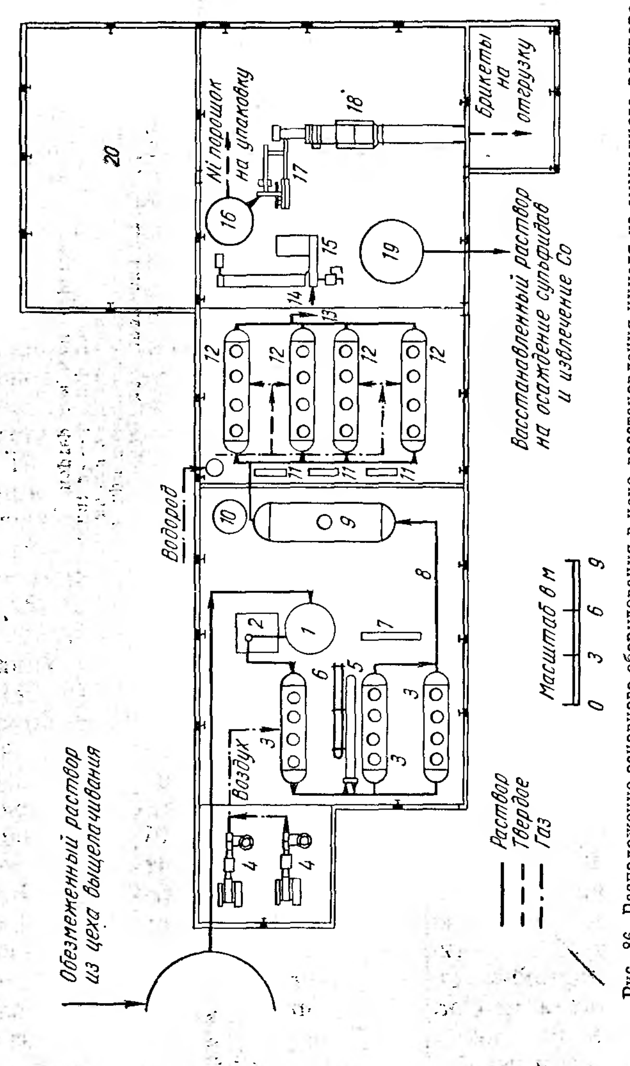


Рис. 86. Расположение основного оборудования в цехе восстановления никеля из аммиачного раствора на заводе Форт Саскачеван [96]:

1 — чан с раствором, поступающим на окисление с последующим гидролизом; *2* — насосы для подачи раствора на окисление с последующим гидролизом; *3* — автоклав для окисления с последующим гидролизом; *4* — компрессор; *5* — теплообменник; *6* — подогреватель; *7* — щит управления; *8* — раствор, подвергнутый окислению с последующим гидролизом; *9* — чан для раствора, подаваемого на восстановление никеля; *10* — чан с отработанным раствором; *11* — щит управления; *12* — автоклав для восстановления никеля; *13* — в чаны для осаждения никеля; *14* — из фильтров; *15* — сушилка для никелевого порошка; *16* — бункер для никелевого порошка; *17* — установка для прессования и смешения; *18* — агломерационная печь; *19* — чан для восстановленного раствора; *20* — помещение для хранения жестяной тары

применять раствор с меньшей концентрацией аммиака (~15%) с добавкой в него около 200 *г/л* сульфата аммония. В указанных условиях за две стадии выщелачивания в раствор переходило: 92—93% Ni, 80—83% Co, 96—98% Cu, 89—90% S, 85—90% Pt, 90—92% Pd, 82—86% Se.

Исследования Ленинградского горного института свидетельствуют о наличии в сульфидных медно-никелевых рудах значительных количеств крупных зерен платиноидов [72, с. 633], растворение которых в аммиачных растворах протекает крайне медленно. Косвенно эти выводы подтверждают результаты данной работы, показывающие чрезвычайно неустойчивую и колеблющуюся от опыта к опыту степень извлечения платиновых металлов в раствор.

Трудности, встреченные при разработке технологии переработки рудного флотационного концентрата, способствовали переходу к опробованию промпродуктов его металлургии передела.

Изучение процесса аммиачного выщелачивания применительно к переработке штейнов и файнштейнов одного из отечественных заводов [97] показало, что, несмотря на большое отличие природы этого сырья от рудного концентрата, оптимальные условия выщелачивания по температуре, давлению кислорода, начальному содержанию аммонийных солей и аммиака в растворе весьма близки. Показатели процесса одностадийного (4—6 *ч*) выщелачивания штейна (т : ж = 1 : 10), содержащего 23% Ni, 14,12% Cu, 0,51% Co, 33,8% Fe, 25,6% S, и файнштейна (т : ж = 1 : 13,3), содержащего 36,5% Ni, 30,43% Cu, 0,41% Co, 7,82% Fe и 20,18% S, при температуре 95—105° C, общем давлении 1—1,5 *Мн/м*² (10—15 *ат*), начальной концентрации аммиака около 25% (по массе) и сульфата аммония 100—150 *г/л* приведены в табл. 35.

Таблица 35

Состав кеков и извлечение в раствор при одностадийном выщелачивании штейнов [97]

Компоненты	Выщелачивание штейна		Выщелачивание файнштейна	
	содержание в кеке %	извлечение в раствор %	содержание в кеке %	извлечение в раствор %
Ni	0,8—0,55	96—98	10,5—7,2	95—96,5
Co	0,07—0,045	90—92	0,22—0,14	92—94
Cu	0,07—0,06	97—99	2,2—1,86	99—99,5
S	1,99—1,5	95—96	0,7—0,31	98—99,5
Se	0,014	90	0,045	75
Pd	—	70—80	—	30—44
Pt	—	До 40	—	7
Fe	50—60	0	49—51	0

Двухстадийное выщелачивание (3 *ч* — 1-я стадия, 10 *ч* — 2-я стадия) дало более ощутимые результаты при обработке файнштейна: извлечение в раствор кобальта в этом случае повысилось до 95%,

никеля до 98%, платины до 75%, палладия до 90%, селена до 92%. Теллур в растворе ни в одном из опытов обнаружен не был. Как и в случае обработки рудных концентратов, извлечение платиноидов в раствор было неустойчивым и требовало высоких параметров на второй стадии выщелачивания [температуры 150° С, общего давления 2,5 *Мн/м²* (25 *ат*)].

Таким образом, результаты работ по автоклавному аммиачному выщелачиванию сульфидных медно-никелевых руд, а также штейнов и файнштейнов, получаемых при их переработке, заставили усомниться в возможности получения высокого и устойчивого извлечения платиноидов при промышленной реализации данного процесса. Сложность проблемы усугубляется также отсутствием в настоящее время надежных методов селективного выделения платиноидов из растворов от выщелачивания.

В общем случае эффективность применения автоклавного аммиачного выщелачивания к различным типам сульфидных материалов в первую очередь определяется характером сырья. Как указывалось выше, на заводе Форт Саскачеван перерабатывают богатые пентландитовые концентраты, содержащие относительно мало меди (Cu : Ni = 1 : 10). Предприятие получает богатые никелевые растворы, перерабатываемые в аппаратуре небольшого объема. Очистка от меди сравнительно проста и осложнений не вызывает.

Медно-никелевые сульфидные концентраты заводов Советского Союза отличаются значительно более низким содержанием никеля при высоком содержании меди. Переработка такого сырья по схеме завода Форт Саскачеван потребовала бы больших объемов дорогостоящей аппаратуры высокого давления и усложнения операции обезмеживания растворов. Вместе с тем содержание серы в концентратах, поступающих на наши заводы и завод в Форт Саскачеван, приблизительно одинаково. Но так как количество серы в сырье, приходящееся на 1 *т* никеля, определяет расход аммиака при выщелачивании и выход сульфата аммония, переработка отечественных концентратов сопровождалась бы чрезвычайно высокими расходами [11, с. 14, 98]. Так как десульфуризация при электроплавке пирротиновых концентратов невелика, то это же положение в равной степени распространяется и на штейны.

Неэкономичность аммиачных схем для указанных видов отечественного сырья усугубляется, если учесть еще два дополнительных обстоятельства: отдаленность наших никелевых предприятий от основных сельскохозяйственных районов и особенность почв большинства районов Советского Союза, не позволяющую эффективно использовать такое физиологически кислое удобрение, как сульфат аммония. Правда, последний можно перерабатывать с целью регенерации аммиака. Имеется несколько методов. По одному из них сульфат аммония подвергают термическому разложению при температуре около 500° С в присутствии окиси цинка [99]:

$$(NH_4)_2SO_4 + ZnO \rightarrow ZnSO_4 + 2NH_3 + H_2O.$$

Образующийся аммиак улавливают и направляют на выщелачивание, а сульфат цинка затем в зоне печи с повышенной температурой (850—1000° С) разлагается с образованием богатых по $SO_2 + SO_3$ газов, направляемых на производство серной кислоты; окись цинка регенерируется.

По другому методу регенерации аммиака раствор сульфата аммония обрабатывают известковым молоком, аммиак отгоняют и затем возвращают его на выщелачивание; сера в этом случае не используется.

Однако затраты на регенерацию не ниже расходов на транспортировку сульфата аммония к местам его потребления.

Приведенные соображения позволяют сделать вывод о нецелесообразности применения аммиачного автоклавного выщелачивания к многосернистым материалам (рудному концентрату, штейнам) даже при отсутствии в них платиновых металлов.

Переработка металлизированных никельсодержащих продуктов и субсульфидов (Ni_3S_2) методами аммиачного выщелачивания в отдельных случаях может быть экономически более эффективна, поскольку сопровождается относительно малым выходом сульфата аммония.

Технико-экономические расчеты [98] показывают, что никелевый концентрат флотации файнштейна — наиболее перспективный материал для такой переработки. Высокое содержание в нем никеля определяет сравнительно небольшой объем аппаратуры высокого давления, а тонкость помола — высокую эффективность выщелачивания. Лабораторные исследования в Гипроникеле показали, что при сравнительно низких параметрах выщелачивания [температура 80° С, давление кислорода 0,2—0,3 *Мн/м²* (2—3 *ат*), продолжительность 3—6 *ч*] в раствор извлекается свыше 99% Ni, Cu и S и около 99—95% Co. Растворы богаты никелем, что облегчает их последующую переработку. Однако после выщелачивания растворы должны подвергаться окислению, как в схеме завода в Форт Саскачеване. Подобные схемы переработки металлизированных штейнов разработаны также фирмой Шерритт Гордон [100, 101]. По одной из них штейн, содержащий 77% Ni, 0,1% Cu, 1,8% Co, 0,7% Fe, 20% S, измельчали до крупности 90% — 74 *мкм* и подвергали окислительному аммиачному выщелачиванию *. Выбор последнего был обусловлен тем обстоятельством, что компенсация недостатка серы в штейне в результате рециркуляции части раствора сульфата аммония более экономична, чем введение в процесс свежей серной кислоты в случае применения кислотного выщелачивания.

Технологию опробовали на непрерывной опытной установке производительностью 320 *кг* штейна в сутки. Выщелачивание проводили небольшим количеством аммиака, что позволило повысить темпера-

* При более высоком содержании кобальта в исходном материале переработка последнего по аммиачной схеме нерациональна вследствие низкой растворимости аммиакатов кобальта и потерь его с железистыми хвостами.

туру до 95° С без излишнего увеличения давления. Установлено, что извлечение 97—98% Ni достигается при продолжительности выщелачивания 6—8 *ч*. Повышение извлечения до 99% требовало значительного увеличения длительности выщелачивания. Доизвлечение никеля до 99,8% было достигнуто повторным выщелачиванием остатка.

Извлечение кобальта при этом составило 99,2%. Раствор после фильтрации содержал 44,5 *г/л* Ni, 0,02 *г/л* Cu, 0,9 *г/л* Co, 108 *г/л* S (сульфатной), 30 *г/л* свободного NH_3.

Выщелачивание штейнов с высоким содержанием железа протекало медленнее и с более низкими показателями по извлечению. Так, переработка штейна, содержащего 29,5% Ni, следы Cu, 0,7% Co, 58,3% Fe, 7,4% S, в течение 6 *ч* раствором с $NH_3 : Ni = 7 : 1$ и содержанием сульфата аммония 200 *г/л* при температуре 80° С и давлении кислорода 0,14 *Мн/м²* (1,4 *ат*) позволила перевести в раствор лишь 74% Co и 96% Ni. При повышении концентрации сульфата аммония до 400 *г/л* при прочих равных условиях извлечение никеля возросло до 98,5% и кобальта до 90%. Раствор после выщелачивания содержал 42 *г/л* Ni и 0,9 *г/л* Co.

Исследование поведения файнштейнов при аммиачном выщелачивании проводили с пробой, содержащей 54,0% Ni, 12,5% Cu, 0,5% Co, 6,8% Fe, 22,4% S. Выщелачивание проводили при обычных условиях: температуре 80° С, давлении 0,7 *Мн/м²* (7 *ат*), концентрации сульфата аммония 300—335 *г/л*. Сравнительно высокое содержание железа в файнштейне обусловливало необходимость высокой концентрации аммиака в растворе. Извлечение никеля, кобальта и меди в раствор составляло соответственно 98,5, 95 и 98,5%. Раствор после выщелачивания содержал 41,5 *г/л* Ni, 0,4 *г/л* Co и 8,9 *г/л* Cu.

Автоклавное аммиачное выщелачивание также может найти применение и в схеме переработки окисленных никелевых руд. Согласно исследовательским работам института «Гипроникель» [11, с. 57], одним из возможных вариантов переработки окисленных никель-кобальтовых руд Буруктальского месторождения может быть электроплавка на бедный ферроникель с последующим обогащением его конвертированием до содержания 50—70% Ni. Столь богатый материал вполне пригоден для последующей автоклавной переработки по схеме аммиачного выщелачивания с последующим получением никеля и кобальта в виде карбонатов. Для этого гранулированный ферроникель выщелачивают аммиачно-карбонатным раствором, содержащим около 15% свободного аммиака и около 13% карбоната аммония в присутствии кислорода. Процесс проводится при температуре 80° С и давлении кислорода около 0,5 *Мн/м²* (5 *ат*). Извлечение никеля и кобальта в раствор составляет около 95%. Технологическая схема характеризуется практически полным оборотом основных реагентов — аммиака и углекислоты, отсутствием ручного труда и возможностью широкой механизации.

Выщелачивание в сернокислых средах

Выщелачивание наиболее богатого никелем сульфидного продукта — концентрата от разделения файнштейна комбината «Североникель» было разработано Г. Н. Доброхотовым в Гипроникеле в 1956—1957 гг. Цель операции — производство раствора сульфата никеля, необходимого для пополнения дефицита последнего в цехе электролитического рафинирования чернового никеля [11, с. 14].

Концентрат содержит 67—68% Ni, в том числе 10—12% в форме металлического сплава; 1,1—1,3% Co; 3,3—3,5% Cu; 1,4—1,9% Fe; 19,5—21,5% S; крупность частиц 100% — 150 *мкм*.

Выщелачивание происходит по реакциям (77) и (78).

При осуществлении процесса в автоклавах с механическим перемешиванием пульпы парциальное давление кислорода составляло 1,2—1,5 *Мн/м²* (12—15 *ат*) и температура 135° С. В дальнейшем кислород был заменен воздухом при общем давлении 1,5 *Мн/м²* (15 *ат*) и температуре 150—160° С [67]. При длительности выщелачивания 5 *ч* извлечение никеля в раствор составляло около 99%.

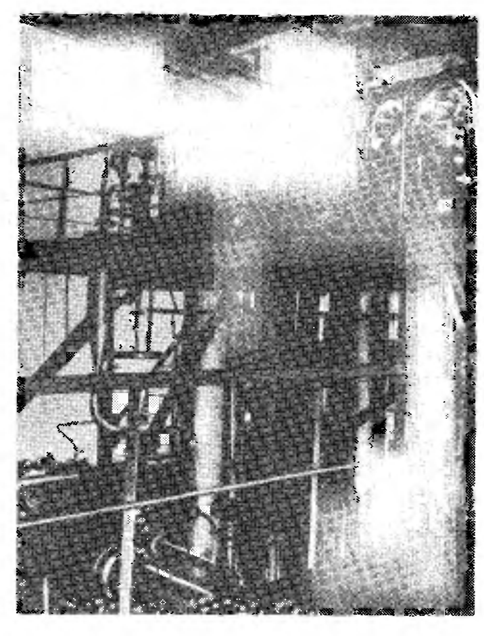


Рис. 87. Восьмиколонный автоклав для выщелачивания никелевого концентрата от флотации файнштейна на комбинате «Североникель» [102]

Этот способ был затем усовершенствован Гинцветметом и комбинатом «Североникель»[1], использовавшими многоколонный автоклав (рис. 87), в котором окисление сульфидов и перемешивание пульпы производятся сжатым воздухом, и осуществлен в промышленном масштабе в 1963 г. [102]. В настоящее время процесс ведется при общем давлении 1,5—1,6 *Мн/м²* (15—16 *ат*), температуре 135—140° С, начальном отношении ж : т = 4,5—5,0, кратности расхода воздуха 3—4 к теоретически необходимому в расчете на окисление 60% серы в сульфатную. Число колонн в автоклаве увеличено с 8 (по проекту) до 12 штук. Длительность выщелачивания составляла раньше 25—30 *мин*, теперь 40—45 *мин*, что привело к повышению извлечения никеля в раствор от 62—68 до 90%. Полученный раствор

[1] Технологические исследования и конструкторские разработки З. Л. Берлина, В. И. Спиридоновой, В. Б. Жилкина, В. Я. Познякова, В. И. Попова, А. И. Карпмана, А. Г. Мисника, Н. Н. Сенько и др.

содержит: 80—100 г/л Ni, менее 1,5 г/л Fe, менее 0,3 г/л Cu, 1,5—2,5 г/л H_2SO_4. Остаток от выщелачивания перерабатывают на никелевые аноды вместе с основным потоком никелевого концентрата, что позволяет снизить требования к извлечению никеля в раствор и этим резко увеличивает производительность автоклава, общий объем которого составляет 5 $м^3$ (раньше 3,3 $м^3$).

Ниже (стр. 206) описана технология кубинского автоклавного завода в г. Моа, перерабатывающего окисленные никелевые руды. Продукт производства — сульфидный концентрат — содержит в расчете на сухую массу: 53—55% Ni, 4,5—5,5% Co, 0,3—0,6% Fe, 0,3—0,6% Cu, 1,0—1,3% Zn, 34—36% S, 0,005% Mn, 0,3—0,4% Cr, 0,02% Al.

Основная масса концентрата представлена твердым раствором (Ni, Co) S, крупность частиц — менее 40 *мкм*.

Для переработки этого концентрата в 1959 г. в США был сооружен специальный автоклавный завод в г. Порт-Никель, близ Нью-Орлеана, не работающий в настоящее время вследствие национализации в 1960 г. завода в г. Моа. Проектная производительность предприятия в Порт-Никель составляла 22 700 *т* никеля и 2000 *т* кобальта в виде металлических порошков и 80 000 *т* сульфата аммония в год.

Концентрат из Кубы привозили на этот завод в виде 65%-ной водной пульпы в специально приспособленном для этой цели танкере. Пульпу соответственно разбавляли и закачивали в шаровые автоклавы диаметром 4 *м*, футерованные кислотоупорным кирпичом, с одной мешалкой из титана в каждом, в которых производили окисление сульфидов в сульфаты сжатым воздухом при температуре около 180° С и общем давлении 5 $Мн/м^2$ (50 *ат*). Тепла экзотермических реакций было достаточно, чтобы поддерживать постоянство режима. Растворы содержали 50 г/л Ni и 5 г/л Co [103, 104].

В Гипроникеле и Гинцветмете в 1962 г. были проведены исследования по усовершенствованию технологии выщелачивания сульфидного концентрата завода Моа [58, с. 26, 105], выявившие реальную возможность значительного ускорения процесса при более низких параметрах. Так, при общем давлении до 1,4 $Мн/м^2$ (14 *ат*) и температуре 145° С в колонном автоклаве Гинцветмета полнота выщелачивания (~99%) достигалась за 70 *мин*. Следует, однако, отметить, что при использовании кислорода воздуха на 50% автотермальность процесса устанавливается при температурах от 150 до 160° С, поэтому работа при более низкой температуре и более низком использовании кислорода требует соответствующего подогрева пульпы. Образование в кислой среде некоторого количества элементарной серы, жидкой при указанных температурах, осложняет процесс, так как она обволакивает частицы концентрата, что ведет к затягиванию процесса (в опытах Гипроникеля до 3,3—4,1 *ч*).

Большой технологический и экономический эффект имеют разработанные в Гипроникеле и Гинцветмете в 1962—1967 гг. операции автоклавного выщелачивания обогащенных кобальтом штейнов —

полупродуктов уральских заводов, перерабатывающих окисленные никелевые руды методом восстановительно-сульфидирующей плавки их в шахтных печах. Содержащие кобальт сульфиды на разных заводах и на различных стадиях производственного процесса существенно различаются как по химическому (табл. 36), так и по фазовому составу.

Таблица 36

Состав кобальтовых штейнов уральских никелевых заводов, %

№ штейнов	Ni	Co	Cu	Fe	S
1	60,66	7,46	0,82	4,68	25,79
2	30,0	4,9	0,8	40,0	23,0
3	17,49	3,76	0,32	46,90	25,63
4	4,5—6,0	1,3	0,3	65,0	24,0

Как правило, кобальт и никель представлены в них в трех формах — в виде сульфидов, металлического сплава Fe—Ni—Co и закисей NiO и CoO в переменных соотношениях.

При переработке штейнов обычными технологическими методами постепенное обогащение штейнов необходимо для удаления основной массы железа в шлак, но увеличивает безвозвратные потери кобальта. Автоклавная техника переработки штейнов с высоким содержанием железа в сернокислых средах позволяет хорошо отделить основную массу железа от кобальта и никеля, что значительно повышает извлечение кобальта в товарную продукцию — порядка 10—15%.

Г. Н. Доброхотовым с сотрудниками для комбината «Южуралникель» разработаны технология извлечения кобальта и никеля из штейна [67а].

Автоклавная схема сокращает число технологических операций и расход вспомогательных материалов, энергии и трудовые затраты. Штейн, содержащий около 5% Co (см. табл. 36, п. 2), дробят и измельчают до крупности 100% —74 *мкм*. Выщелачивание проводят в горизонтальных автоклавах емкостью 15 $м^3$. Автоклавы представляют собой горизонтальные стальные сосуды, футерованные кислотоупорным кирпичом, диаметром 1,67 *м*, длиной 6,85 *м*, снабженные четырьмя быстроходными турбинными мешалками из специального сплава. Для поддержания оптимальной кислотности раствора 5 г/л в реакторы вводят либо кислоту, либо едкий натр. Операцию проводят при температуре 135—140° С и давлении воздуха 1—1,5 $Мн/м^2$ (10—15 *ат*) в течение 6 *ч*. Конечный раствор содержит 96 г/л Ni, 15 г/л Co, 2,5 г/л Cu. Содержание гидроокиси железа в получаемой пульпе (в пересчете на сухой остаток) составляет около 200 г/л раствора.

Подобные схемы переработки содержащих кобальт промпродуктов были разработаны также фирмой Шерритт-Гордон (Канада)

[100]. Так, кобальтовый штейн, содержащий 32% Ni, 3,5% Cu, 16% Co, 13% Fe, 30% S, 0,5% Ca, измельчали до крупности 84% класса — 74 *мкм* и обрабатывали 0,8%-ным раствором серной кислоты при обычной температуре и давлении для отмывки кальция, оказывающего отрицательное влияние при последующем автоклавном выщелачивании.

Оптимальными условиями автоклавного выщелачивания были следующие: температура 120° C, давление воздуха 0,7 $Мн/м^2$ (7 *ат*) и начальная кислотность раствора 1,65 *г/л*.

В течение 8—10 *ч* в раствор переходило 98,5% Ni, 98% Co и 90% Cu. Повышение температуры улучшало кинетику процесса, но не сказывалось на конечном извлечении. Раствор после выщелачивания содержал 57—60 *г/л* Ni, 28—30 *г/л* Co, 6—7 *г/л* Cu, 58 *г/л* S, 0,5—1 *г/л* Fe. Очистку от железа производили окислением его воздухом и осаждением аммиаком. При температуре 75° C, давлении кислорода 0,035 $Мн/м^2$ (0,35 *ат*) и pH=4,1—4,3 был получен раствор с содержанием железа менее 0,01 *г/л*. Медь из раствора удаляли цементацией ее кобальтовым порошком при pH $\approx$ 2,8.

Выщелачивание штейнов с высоким содержанием железа (до 52%) требовало более жестких параметров процесса [температуры 150° C, давления воздуха 1,7 $Мн/м^2$ (17 *ат*)].

Подобная же технология осуществлена на заводе фирмы «Нейшнл Лед К°» (г. Фредериктаун, штат Монтана, США), перерабатывающем сульфидный медно-никелево-кобальтовый концентрат [106]. Завод имеет проектную производительность в год 900 *т* никеля, 700 *т* кобальта и 700 *т* меди. В качестве побочного продукта получается 7500 *т* сульфата аммония в год.

Флотационный концентрат, содержащий приблизительно равные количества меди, никеля и кобальта, подвергают выщелачиванию в воде в горизонтальных трехкамерных автоклавах в присутствии воздуха при температуре 232° C и общем давлении около 4 $Мн/м^2$ (40 *ат*). Особенность технологии завода — последовательное, селективное восстановление меди, никеля и кобальта водородом под давлением до металла из раствора их солей.

Обширные исследования проводятся с 1955 г. в Гипроникеле, Ленинградском горном институте, Гинцветмете и других институтах для решения одной из сложнейших проблем — нахождения более эффективной, чем существующая, технологии переработки медно-никелевых рудных концентратов (и медно-никелевых файнштейнов) Норильска и других месторождений Советского Союза [67, 107—110]. Как известно [72], эти концентраты плавят, штейн конвертируют и файнштейн медленно охлаждают для достижения возможно более полной раскристаллизации сульфидов меди и никеля, что улучшает показатели последующего флотационного разделения измельченного файнштейна на медный и никелевый концентраты по методу И. Н. Масленицкого.

Однако в рудах новых богатых месторождений (например, Талнахского, близ Норильска и др.) содержание меди в несколько раз превышает содержание никеля, что заметно ухудшает разделение файнштейна флотацией. Поэтому исследователи обратились к использованию различных автоклавных методов для поиска химического пути разделения основных компонентов взамен механического. Было предложено несколько оригинальных технологических схем, из которых три кратко описаны ниже.

Первые две из них базируются на окислительном сернокислотном выщелачивании, третья — на сернокислотном выщелачивании файнштейна. Эти работы носят еще поисковый характер.

С. И. Соболем в Гинцветмете [109] было показано, что при сернокислотном двухстадийном противоточном выщелачивании файнштейна под давлением кислорода степень извлечения никеля и кобальта в раствор значительно снижается из-за присутствия в файнштейне крупных кристаллов металлической фазы. Чтобы избежать выделения последней, файнштейн быстро охлаждали грануляцией его в воду. В этом случае получали твердый раствор сульфидов никеля и железа и отдельно кристаллизующийся сульфид меди, без металлической фазы. Автоклавная переработка охлажденного таким образом файнштейна протекала с высокими результатами. Описываемая часть технологической схемы показана на рис. 88. При температуре 130—140° C и общем давлении 0,7—1 $Мн/м^2$ (7—10 *ат*) необходимая продолжительность выщелачивания составляла менее одного часа. Раствор после второй стадии выщелачивания имел pH порядка 3 и содержал значительное количество меди (6—10 *г/л*). Однако обработка этим раствором свежей порции файнштейна приводила к вытеснению меди из раствора эквивалентным количеством никеля, при этом pH раствора поднимался до 6. Переработка гранулированного и измельченного до —48 *мкм* файнштейна, содержащего 37,5% Ni, 33,8% Cu, 0,43% Co, 5,3% Fe и 23,3% S, позволила перевести в раствор более 96% Ni и 90% Co. Раствор после выщелачивания содержал не более 30 *мг/л* Cu при практически полном отсутствии железа. Платиновые металлы концентрировались в медном сульфидном кеке, состав которого был следующим: 57,71% Cu, 2,44% Ni, 0,07% Co, 9,31% Fe, 20,0% S.

Для переработки рудных сульфидных концентратов Кольского полуострова в Гипроникеле И. Ю. Лещом, Я. М. Шнеерсоном и Л. М. Фруминой [67, с. 83] была разработана технологическая схема, представленная на рис. 89. Особенность ее состоит в следующем. Концентрат, содержащий 4—5% Ni, 1,5—2,0% Cu, 22—26% Fe, 10—12% S, выщелачивают в автоклаве при температуре 120—130° C под давлением кислорода 0,2—2 $Мн/м^2$ (2—20 *ат*). При этом в раствор извлекается большая часть никеля и кобальта, часть железа. Сульфидная сера окисляется в элементарную и отчасти в сульфатную. Пульпа из первого автоклава поступает во второй, где температура ее повышается до 150° C при отсутствии окислителя. Происходит гидролиз серы:

$$2S^0 + 2H_2O \rightarrow H_2S + H_2SO_2,$$

причем образующиеся сероводород и ненасыщенные соединения серы осаждают перешедшую в раствор на первой стадии медь.

Элементарная сера и сульфиды меди образуют жидкий сплав, который в дальнейшем отделяют от железистых хвостов в результате

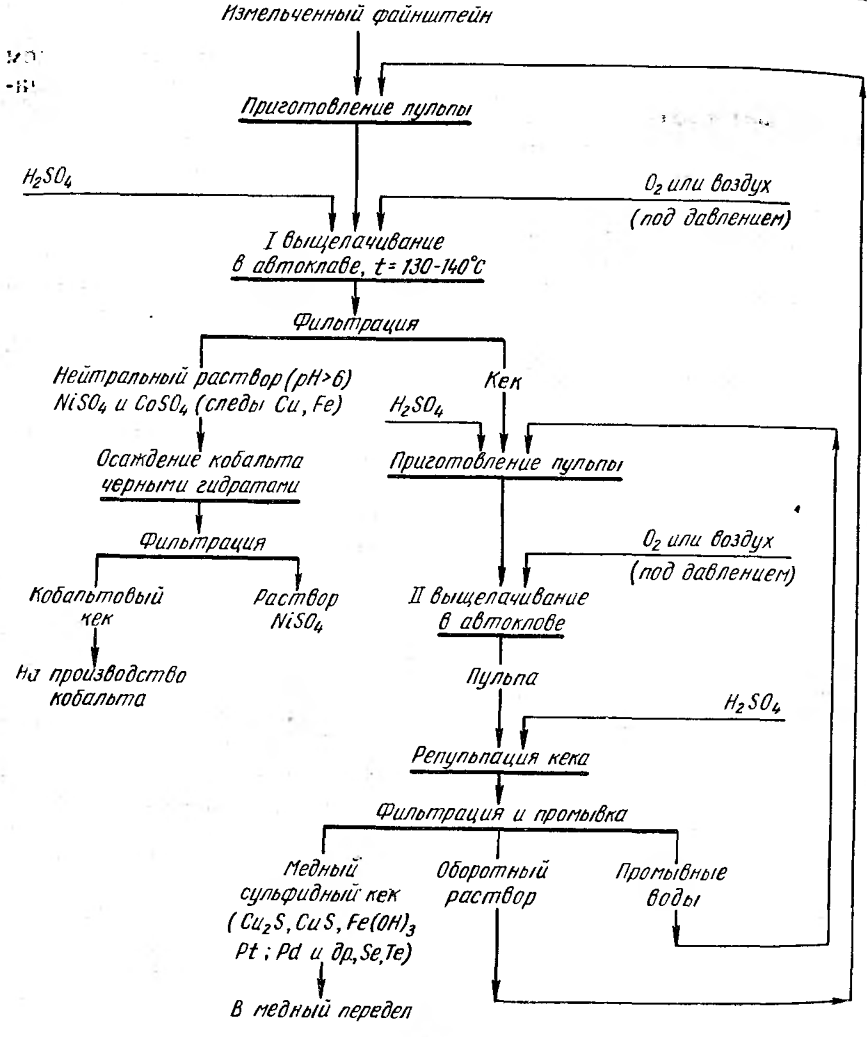


Рис. 88. Автоклавная схема разделения меди и никеля при переработке медно-никелевого файнштейна [109]

обогащения и перерабатывают с извлечением серы, меди и металлов-спутников. Никель и кобальт в автоклавах восстанавливают из раствора водородом.

Особняком от рассмотренных технологических схем стоит разрабатываемая также в Гипроникеле К. К. Белоглазовым и другими

[67] схема переработки медно-никелевых рудных концентратов, содержащих около 4% Ni, 13% Cu, 48% Fe, 28% S, а также медно-никелевых роштейнов, один из вариантов которой приведен на рис. 90.

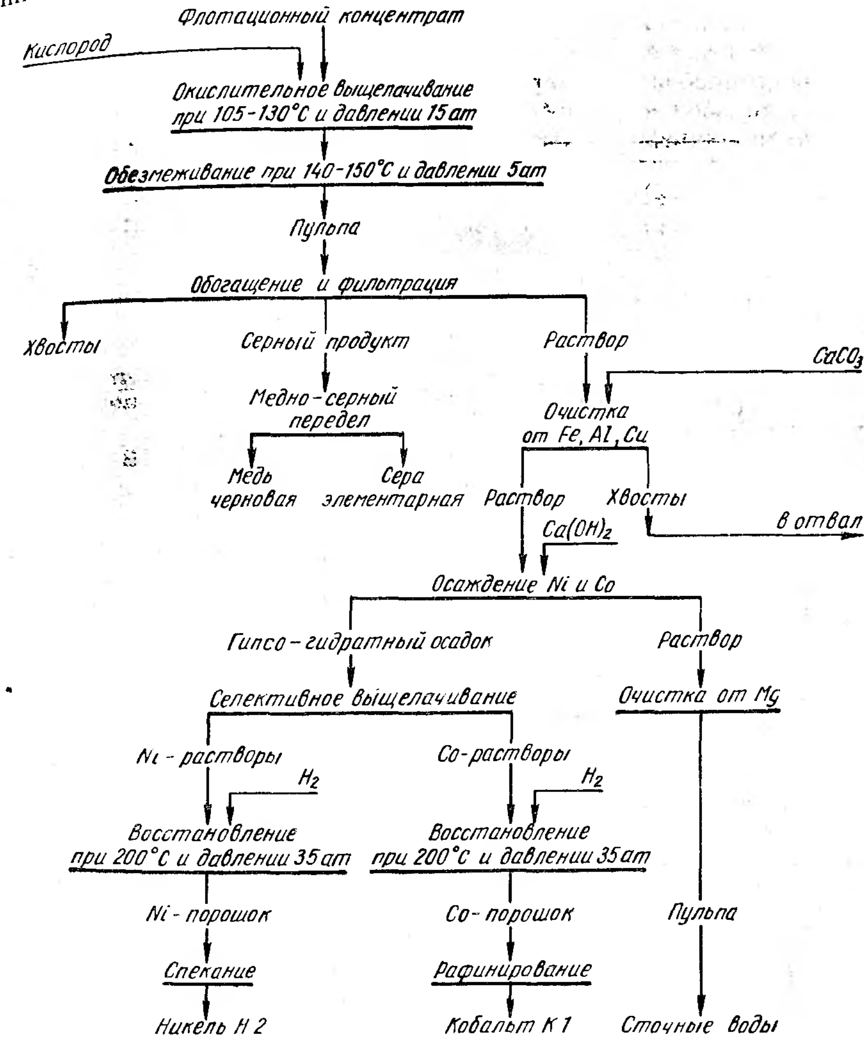


Рис. 89. Технологическая схема переработки никель-медных концентратов Кольского полуострова [67, с. 83]

Сущность этой схемы сводится к следующему: измельченные сульфидные материалы выщелачивают в автоклавах в растворах серной кислоты в две стадии. В соответствии с растворимостью сульфидов на первой стадии выщелачивается большая часть железа (в виде $FeSO_4$). Осадок, содержащий остаток сульфида железа и сульфиды

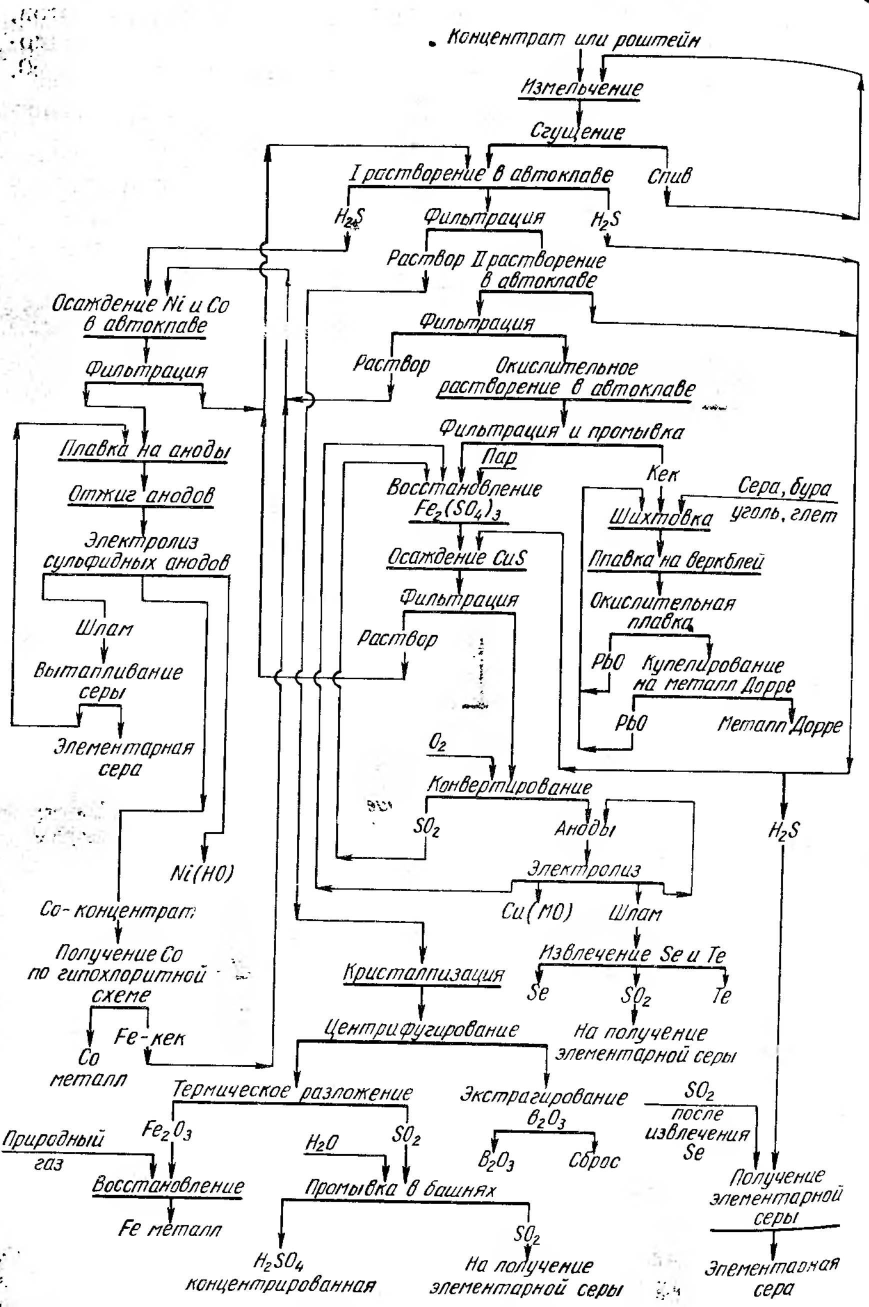


Рис. 90. Вариант технологической схемы переработки медно-никелевых концентратов и роштейнов Сибири [67, с. 83]

всех остальных компонентов, направляют на вторую стадию серно- кислотного выщелачивания, где в раствор извлекаются никель, ко- бальт и остаток железа. Сера, связанная с железом, никелем и ко- бальтом, удаляется в виде сероводорода. Сульфид меди, драгоцен- ные металлы, селен и теллур остаются невыщелоченными. Раство- от второй стадии выщелачивания обрабатывают в автоклавах серо- водородом для осаждения сульфидов никеля и кобальта, которы- затем перерабатывают на металлические никель и кобальт.

Растворы, содержащие сульфат железа, направляют на получ- ние порошка чистого железа.

Медный продукт подвергают окислительному выщелачивани- в автоклавах с целью отделения меди от платиновых металлов, з- лота и серебра. Из раствора сульфата меди последняя осаждаетс- сероводородом, сульфид меди затем плавят и конвертируют, черн- вую медь подвергают электролитическому рафинированию. Серово- дород и сернистый ангидрид (газообразные продукты процесса) н- правляют на получение элементарной серы.

Технологический процесс, основные стадии которого здесь оп- саны, по данным лабораторных исследований, позволит получит- очень высокие показатели по разделению ценных компонентов и и- извлечению в конечную продукцию. Так, извлечение из руды в к- тодные металлы составляло: никеля 97%, меди 97%, кобальта 92%. Основные трудности при реализации схемы следующие: получени- и переработка в суровых условиях Заполярья больших количест- сероводорода, а также необходимость получения столь же больши- количеств железного порошка, переработать который на месте ил- вывести в потребляющие районы страны в течение всего 3—4 месяце- в году (период навигации) достаточно сложно; затруднения при ко- струировании аппаратов высокого давления для работы с серовод- родом, находящимся под давлением до 2—3 *Мн/м²* (20—30 *ат*).

Применение автоклавной технологии для переработки анодн- шламов никелевого электролиза было предложено И. Н. Маслени- ким [11, с. 36, 111]. Исследования вещественного состава шлам- показали, что медь и большая часть никеля находятся в шлам- в виде сульфидов (CuS и NiS), около 10% никеля представлено фе- ритом $NiO \cdot Fe_2O_3$.

Отделение плохо растворимого в кислотах феррита никеля эле- тромагнитной сепарацией и последующая флотация немагнитно- фракции позволяют извлечь в пенный немагнитный продукт вмес- с сульфидами 98% всех платиновых металлов и получить мат- риал, пригодный для последующей автоклавной доводки.

Температура процесса имеет решающее значение для перево- сульфидов никеля и меди в водорастворимые сульфаты. При те- пературе выше 115° С процесс окисления протекает весьма эффе- тивно. Исследование влияния парциального давления кислоро- на кинетику процесса показало, что начиная с давления кислоро- 1 *Мн/м²* (10 *ат*) скорость окисления сульфидов становится достаточ- высокой.

Таким образом, проведенные исследования показали высокую эффективность автоклавной переработки сульфидных концентратов, полученных при флотации и магнитной сепарации анодных шламов никелевого электролиза. В результате практически полного удаления из шламов меди, никеля и серы содержание платиноидов в конечном продукте увеличивается в 10—12 раз по сравнению с исходным шламом.

По результатам исследований была предложена следующая схема переработки шламов (рис. 91). Суммарное содержание благородных

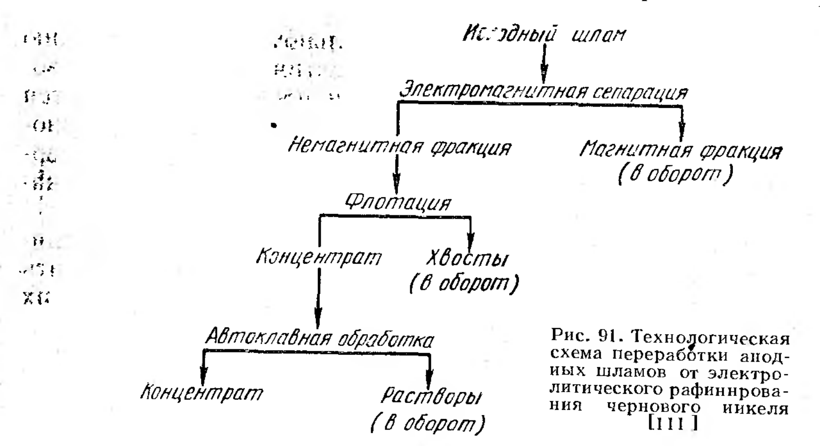


Рис. 91. Технологическая схема переработки анодных шламов от электролитического рафинирования чернового никеля [111]

металлов в конечном продукте (после прокаливания) составляет 82—83%, что значительно выше требуемого для аффинажных заводов.

Большим преимуществом этой схемы является быстрота всех технологических операций, благодаря чему весь цикл обработки шламов длится несколько часов вместо 20—30 суток по канадской схеме. Исключается и применение крепкой серной кислоты, как это имеет место в настоящее время при удалении из шламов меди и никеля процессом сульфатизации. Необходимое оборудование для процесса (электромагнитные сепараторы, флотомашины) хорошо освоено промышленностью. Автоклавная обработка шламов осуществляется в слабоагрессивной среде, что упрощает выбор аппаратуры высокого давления.

Технологические схемы переработки мышьяково-кобальтовых руд, концентратов и шпейз

Переработка рудного сырья и промпродуктов металлургических процессов, содержащих значительные количества мышьяка по методам и параметрам автоклавного выщелачивания, практически не отличается от выщелачивания сульфидных материалов. Основная цель в этом случае — обеспечение полного перевода мышьяка в форму малорастворимых соединений. В этом виде их можно с наименьшими затратами «захоранивать», обеспечив безопасность людей и животных на прилегающей местности, поскольку спрос на мышьяк и его соединения весьма незначителен по сравнению с сырьевыми ресурсами. Это обстоятельство значительно удорожает технологию извлечения кобальта из арсенидного сырья.

Внедрение автоклавных методов в переработку арсенидного сырья упрощает технологию: сокращает число операций вследствие лучшего разделения компонентов, позволяет механизировать и автоматизировать процесс.

В 1952 г. в г. Гарфилд (США, штат Юта) был пущен завод Хоу Сонд [106], принадлежавший фирме «Калера Майнинг К°». Этот завод был первым предприятием, осуществившим в промышленном масштабе технологию окислительного выщелачивания в автоклавах и получения металла восстановлением из раствора его соли водородом под давлением.

Концентраты, перерабатываемые этим заводом, содержат около 17,5% Co, 24% As, 20% Fe, 0,9% Ni, немного меди и другие примеси. Кобальт представлен в основном минералом кобальтином — CoAsS. Шихтовка концентратов производится из расчета получения материала с соотношением As: Fe около 1,2 : 1, что отвечает приблизительно десятипроцентному избытку железа по сравнению со стехиометрически необходимым для получения при выщелачивании нерастворимой соли $FeAsO_4$ — искусственного скородита.

Приготовленную из концентрата и воды (или разбавленных оборотных растворов) пульпу (ж : т = 3 : 1) подвергают контрольной классификации для удаления кускового материала и подают на окислительное выщелачивание в горизонтальный автоклав объемом 25 $м^3$ (длина 12,2 *м* и диаметр 1,63 *м*). Автоклав выполнен из углеродистой стали; внутренняя поверхность автоклава покрыта свинцом путем гомогенизации и слоем кислотоупорного кирпича. Мешалки, трубы и арматура, соприкасающиеся с пульпой, изготовлены из титана.

Пульпа последовательно проходит шесть отделений автоклава; каждое отделение снабжено мешалкой для перемешивания раствора и насыщения его воздухом. Процесс выщелачивания осуществляется непрерывно.

В процессе работы завода технологический режим процесса непрерывно совершенствовался. Оптимальными рабочими параметрами оказались температура 190—205° C и давление воздуха 3,5—4,2 $Мн/м^2$ (35—42 *ат*). Продолжительность пребывания материала в автоклаве составляет около 3 *ч*. При окислении кобальтина мышьяк извлекается в раствор в виде мышьяковой кислоты, которая затем реагирует с образующимся сульфатом окиси железа и осаждается в форме арсената железа:

$$2CoAsS + 6^1/_2O_2 + 3H_2O = 2CoSO_4 + 2H_3AsO_4;$$

$$2H_3AsO_4 + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeAsO_4 + 3H_2SO_4.$$

Таким образом, уже в головной операции происходит весьма полная очистка кобальтового раствора от двух вредных примесей — железа и мышьяка. Реакции процесса экзотермичны.

Раствор после выщелачивания содержит свободную серную кислоту (pH = 1). сульфат кобальта, немного сульфатов никеля, меди и железа и небольшое количество мышьяка. Пульпа, выгружаемая из автоклава, нейтрализуется известью и фильтруется на барабанных фильтрах из нержавеющей стали с политеновой тканью. Раствор сульфата кобальта подвергается тонкой очистке от железа и мышьяка. Очистка производится в гуммированных баках при температуре 60° С и заключается в обработке раствора известковым молоком и аммиаком при продувке воздухом. Осадок, состоящий из гидроокиси железа, арсената железа и гипса, отфильтровывается на барабанном фильтре и направляется в голову процесса на автоклавное выщелачивание. Очистка от меди производится цементацией ее кобальтовым порошком.

Иное технологическое решение было принято для переработки импортируемых США из Канады флотационных концентратов, получаемых из руды месторождения Бугабу [112]. В 1957 г. процесс переработки концентрата, содержащего 12% Co, 3% Ni, 45% As, 20% S и 19% Fe, был проверен на полупромышленной установке производительностью 10 *т* концентрата в сутки, и было объявлено о строительстве промышленного предприятия производительностью от 30 до 60 *т* концентрата в сутки (порядка 2300 *т* кобальта в год). В этом случае выщелачивание производится по непрерывной схеме в горизонтальных четырехкамерных автоклавах из углеродистой стали с мешалками в 8—10%-ном растворе едкого натра под давлением воздуха $p_{общ}$ = 0,82 *Мн/м*² (8,2 *ат*) при температуре 115° С. За 4 *ч* в раствор с большой полнотой извлекаются мышьяк и сера в форме арсената и сульфата натрия, а кобальт, никель и железо остаются в осадке в форме гидроокисей. После фильтрации и промывки осадок перерабатывают по гипохлоритной схеме для получения окиси кобальта. Раствор солей мышьяка и серы обрабатывается известковым молоком, причем регенерируется большая часть едкого натра, а мышьяк образует малорастворимый арсенат кальция. Кек, состоящий из гипса и арсената кальция, «захоранивают». В другом варианте схемы большую часть мышьяка выделяют из раствора в виде арсената натрия (товарный продукт). Извлечение кобальта по схеме составляет 95%.

Аналогичный принцип был использован С. В. Хрящевым (Сибниицветметпроект, г. Красноярск) при разработке технологии извлечения кобальта из шпейз * (шпейза состоит из низших арсенидов металлов — NiAs, CoAs, Cu_3As, Fe_2As). Использованная для лабораторного исследования проба содержала 10,65% Co, 18,1% Ni, 2,7% Cu, 42,2% As, остальное — железо. В отличие от выщелачивания рудных концентратов выщелачивание шпейзы протекает труднее. Для достижения необходимой полноты перевода мышьяка в раствор выщелачивание потребовалось производить по противоточной схеме в 3 стадии. В табл. 37 приведены показатели выщелачивания по каждой стадии в зависимости от температуры при следующих условиях опытов: парциальное давление кислорода 1,5 *Мн/м*² (15 *ат*), длительность каждой стадии 4 *ч*, отношение ж : т = 15 : 1, начальная концентрация едкого натра 135 *г/л*.

* С. В. Хрящев. Диссертация. Казахский политехнический институт, г. Алма-Ата, 1965.

Таблица 37

Зависимость извлечения мышьяка в раствор от температуры при выщелачивании шпейзы

Температура, °C	1-я стадия		2-я стадия		3-я стадия		Суммарное извлечение As в раствор %
	содержание As в осадке %	извлечение As в раствор %	содержание As в осадке %	извлечение As в раствор %	содержание As в осадке %	извлечение As в раствор %	
90	18,71	56,5	17,4	5,3	11,7	13,0	74,8
120	20,2	56,0	8,9	25,4	3,9	10,2	91,6
150	7,7	82,9	3,1	10,7	0,42	5,5	99,1
180	5,0	90,4	1,7	6,4	0,37	2,5	99,3

Мышьяково-кобальтовые месторождения в СССР — важный сырьевой источник кобальта. Для переработки руд одного из них (Хову-Аксы, Тувинская АССР) в Гипроникеле Г. Н. Доброхотовым, Г. А. Невинским, З. Л. Ратнером и другими была разработана технологическая схема, основанная на автоклавном окислительном выщелачивании в аммиачно-карбонатных растворах [67, 113—115].

Химический и минералогический состав руд весьма сложен. Основные рудные минералы — арсениды: шмальтин — хлоантит (Co, Ni) As_{2-3}, никелин NiAs, сафлорит (Co, Fe) As_2. Медь встречается в основном в виде халькопирита. Основные окисленные минералы представлены эритрином $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, аннабергитом $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и др. Вмещающая порода состоит из кальцита (36%), кварца (15%) и доломита (6%), что и определило выбор среды для выщелачивания. Руды эти обогащаются очень плохо. Поэтому оказалось целесообразным направлять их на выщелачивание сразу же после дробления и измельчения до 150 *мкм*. Исходный раствор содержит 11% углекислоты и 5,5% (по массе) аммиака. Выщелачивание протекает при температуре 100° С под давлением воздуха около 1,5 *Мн/м*² (15 *ат*) при соотношении ж : т = 8÷10 : 1. Вначале имеет место заметное солевое выщелачивание окисленных минералов кобальта по реакциям:

$$Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O + xNH_{3aq} \rightarrow [Co(NH_3)_x]^{2+}_{aq} +$$
$$+ HAsO^{2-}_{4aq} + 8H_2O;$$

$$Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O + yNH_{3aq} \rightarrow [Ni(NH_3)_y]^{2+}_{aq} +$$
$$+ HAsO^{2-}_{4aq} + 8H_2O,$$

параллельно развиваются процессы окислительного выщелачивания арсенидов, протекающие вначале бурно, затем все медленнее и медленнее (рис. 92).

Концентрация арсенитов при этом проходила через максимум, совпадающий с моментом максимального роста концентраций арсенатов и далее постепенно снижалась. Такой характер кинетической кривой указывает, что As^{3+} — промежуточный продукт окисления.

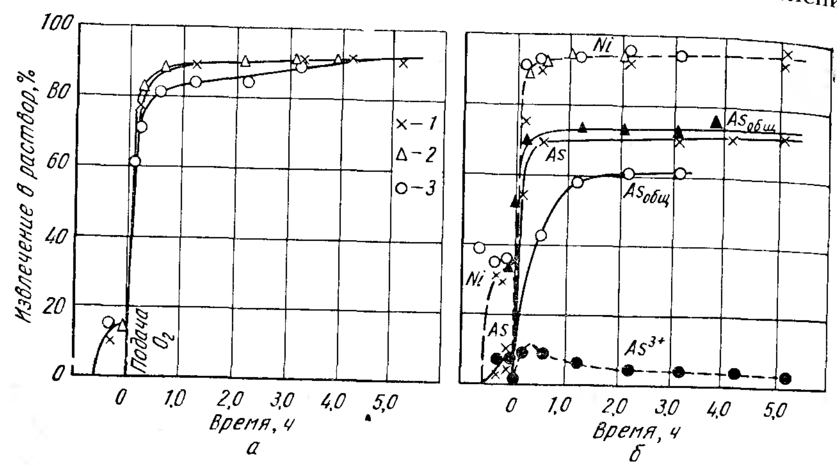


Рис. 92. Кинетика аммиачно-карбонатного окислительного выщелачивания арсенидной руды месторождения Хову-Аксы при $p_{O_2} = 0,05$ *Мн/м²* (0,5 *ат*) и 100° С [114]:

а — извлечение Co; *б* — извлечение As, Ni;
1, 2, 3 — различные пробы шмальтин-хлоантитовой руды

С учетом этих фактов реакции, протекающие при выщелачивании, могут быть выражены следующим образом:

$$(Co,\ Ni)\,As_{2-3} + O_2 + xNH_3 \xrightarrow{(NH_4)_2\,CO_3} [Co\,(NH_3)_x]^{3+} + HAsO_3^{2-};$$

$$NiAs + yNH_3 + 1\,{}^1/_4O_2 + {}^1/_2H_2O \xrightarrow{(NH_4)_2\,CO_3} [Ni\,(NH_3)_y]^{2+} + HAsO_3^{2-};$$

$$(Co,\ Fe)\,As_2 + O_2 + xNH_3 \xrightarrow{(NH_4)_2\,CO_3} [Co\,(NH_3)_x]^{3+} + $$
$$+ mFe\,(OH)_3 \cdot FeAsO_3;$$

$$2HAsO_3^{2-} + O_2 = 2HAsO_4^{2-}.$$

Как видно по приведенному выше графику, для достижения практического предела извлечения кобальта и никеля в раствор, составляющего соответственно 94—96 и 96—98%, требуется 1,5—2,0 *ч*.

Хвосты выщелачивания тщательно промывают в сгустителях и направляют в отвал, а раствор, содержащий около 1,5 *г/л* Co, подвергают дистилляции; аммиак и углекислоту улавливают в скруббере и возвращают в голову процесса. Арсенатный осадок, содержащий 25—30% Co и Ni и около 30% As, обрабатывают раствором едкого натра для удаления мышьяка и превращения арсенатов цветных металлов в гидраты закиси. После сушки последние содержат около 70% Ni + Co и 1% As. Это — конечный продукт завода «Тувакобальт» [67, 113—115]. Завод спроектирован институтом «Гипроникель» и в настоящее время находится в стадии пуска.

Технологические схемы переработки сульфидных медно-свинцово-цинковых руд и концентратов

Технологические схемы переработки полиметаллического сырья рассматриваемой группы весьма многочисленны. Однако полупромышленную проверку к 1960—1961 гг. прошла лишь одна — для филиппинского завода Маринюк. Завод должен производить 13 тыс. *т* металлической меди, 4,1 тыс. *т* цинка (в окиси или карбонате) и 80 тыс. *т* сульфата аммония в год [116, 117]. Прямых подтверждений о пуске этого предприятия не появлялось. Наличие в районе этого завода плантаций сахарного тростника и риса, для которых сульфат аммония хорошее удобрение, определило выбор аммиачной схемы окислительного выщелачивания сульфидных концентратов, получаемых на близлежащих обогатительных фабриках Сипалай и Багакай. Химический состав этих и некоторых советских концентратов, подвергнутых переработкам по подобным автоклавным схемам, приводится ниже, %:

	Сипалай	Багакай	Зыряновский	Белоусовский	Уральский
Cu	15,0	27,1	6,0	3,5	8,9
Zn	12,4	0,21	9,0	19,5	6,6
Fe	29,4	19,1	5,5	7,0	26,3
S	41,0	24,4	18,5	24,0	31,3
Al_2O_3	0,02	4,5	0,4	0,2	—
SiO_2	0,12	18,2	1,8	0,9	—
Ca+Mg	0,09	1,4	2,5	0,8	—
Pb	0,11	0,02	48,35	37,6	—
As	0,12	0,05	0,07	0,63	—
Ag (*г/т*)	91	94	1675	1430	—
Au (*г/т*)	2,8	2,5	30	5	—

Технологическая схема была разработана фирмой Шерритт Гордон в Канаде и в основных решениях сходна с разработанной в 1953—1957 гг. в нескольких вариантах в Гинцветмете аммиачной схемой переработки медно-свинцово-цинковых концентратов и промпродуктов алтайских обогатительных фабрик, а также уральского медно-цинкового пиритного концентрата [88, 117]. Отметим поэтому только главные различия.

Канадский вариант использует на стадии выщелачивания более низкие температуры (85° С) и $p_{O_2} = 0,07$ *Мн/м²* (0,7 *ат*), чем варианты схемы Гинцветмета: 140—160° С и $p_{O_2} = 0,5$ *Мн/м²* (5 *ат*). Соответственно длительность выщелачивания смеси филиппинских концентратов (9 *ч*) больше, чем по схеме Гинцветмета (2—6 *ч*), а извлечение основных компонентов — меди, цинка, кадмия, серы —

в раствор несколько ниже. В работах Гинцветмета было изучено поведение 25 компонентов при аммиачном выщелачивании полиметаллических концентратов при указанных условиях. Было установлено, что если в осадке остается не более 1% сульфидной серы, то медь, кадмий, цинк и сера извлекаются в раствор от 94 до 99,5% (в зависимости от начального содержания в сырье), золото и серебро на 92—95%, а свинец, железо, марганец, сурьма, мышьяк, висмут, индий, олово, кальций, магний, алюминий, кремнезем практически полностью остаются в осадке. Важным условием достижения такого четкого распределения компонентов, как было показано С. И. Соболем [88], является карбонизация охлажденной до 30—40° С пульпы углекислотой под давлением 0,3—0,5 *Мн/м²* (3—5 *ат*) в течение 3—5 *мин*. При этом конечное значение pH раствора снижается с 10—10,5 до 8,5—9,5.

Операция карбонизации необходима для превращения основного сульфата свинца и гидроокисей магния и кальция, обладающих значительной растворимостью в аммиачно-сульфатных растворах, в малорастворимые карбонаты.

Представляют интерес следующие данные из этих работ, характеризующие динамику извлечения в раствор благородных металлов при выщелачивании зыряновского концентрата, состав которого был приведен выше, при температуре 140—150° С под давлением кислорода $p_{общ}$ = 2,3—3,0 *Мн/м²* (23—30 *ат*) при ж : т = 3,5 : 1 и начальной концентрации NH_3 18% [109]:

Содержание S в осадке, %	5,64	4,01	0,99	0,13	следы
Извлечение в раствор, %:					
Au	0	25,0	31,5	92,66	92,97
Ag	0	0	33,8	95,85	94,33

Извлечение в раствор при выщелачивании филиппинских концентратов составило: меди 95,6%, цинка 80,0%, серы 58,0%; низкая степень окисления сульфидной серы не позволила извлечь в раствор золото и серебро и в результате исследователям пришлось применить флотацию и цианирование твердого остатка от выщелачивания, не давшие, впрочем, удовлетворительных результатов.

Низкая температура при выщелачивании филиппинских концентратов приводит, как это было описано выше, к образованию в растворе неполностью окисленных соединений серы и сульфамата. Доокисление их и гидролиз сульфамата производят при обработке раствора (после фильтрации) в автоклаве при температуре 245° С под давлением воздуха $p_{общ}$ = 4,1 *Мн/м²* (41 *ат*). В течение получаса 90—100 *г/л* сульфамата гидролизуется в сульфат аммония и окисляются все ненасыщенные соединения серы. Далее по канадской схеме раствор поступает в автоклав для восстановления меди водородом. Из медного порошка прокаткой получают ленту и экструзией — тонкостенную трубку.

В схемах Гинцветмета (рис. 93) раствор после отделения железосвинцового осадка сначала фильтруют через сульфоуголь, на котором

в металлическом состоянии выделяются благородные металлы [содержание последних в сумме доходит до 20% (по массе) и более]. После этого в автоклаве раствор доокисляют. Присутствующие в небольшом количестве (менее 1 *г/л*) ненасыщенные соединения серы

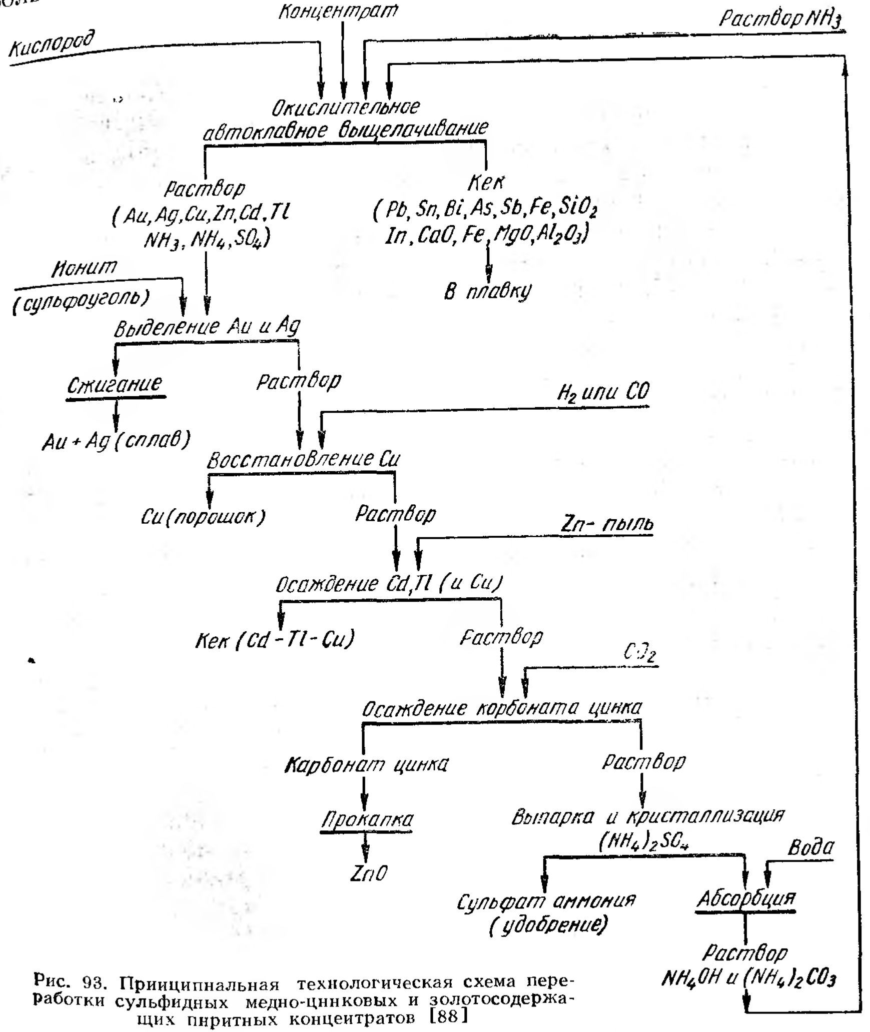


Рис. 93. Принципиальная технологическая схема переработки сульфидных медно-цинковых и золотосодержащих пиритных концентратов [88]

превращаются в сульфат-ион, далее раствор направляют на восстановление меди водородом.

Маточные растворы после выделения меди во всех случаях охлаждают до 30—40° С, после чего они поступают в автоклав для осаждения основного карбоната цинка углекислотой. При давлении около 0,7 *Мн/м²* (7 *ат*) в течение 3—12 *мин* pH раствора снижается до 7,0—7,5 и цинк осаждается на 92—98%.

Из конечного маточного раствора после подкисления серной кислотой до pH $\approx$ 2 выделяют остаток цинка в форме двойного сульфата цинка-аммония, а раствор упаривают для выделения сульфата аммония. Последний содержит небольшое количество цинка, меди и других компонентов (в небольших количествах), оказывающих благоприятное действие на развитие растений.

В 1967 г. появились сообщения [119] о строительстве компаниями Бункер-Хилл и Шерритт Гордон в Бункер-Хилл (штат Айдахо, США) автоклавного завода для переработки свинцово-медно-цинковых сульфидных флотоконцентратов (или промпродуктов обогащения). Сущность технологической схемы не описывается. Известно лишь, что она прошла успешные испытания на полузаводской установке, расширение которой до масштаба промышленного предприятия будет стоить 2,75 млн. долл. и закончится в середине 1968 г.

Отмеченная выше трудность в использовании сульфата аммония в сельском хозяйстве Советского Союза заставила исследователей разрабатывать иные технологические решения проблемы переработки медно-цинкового сырья.

Так, в 1963—1964 гг. В. И. Горячкиным, С. И. Митрофановым и другими (Гинцветмет). [118] и одновременно в Японии * было предложено селективно извлекать цинк из такого сырья в раствор, производя окислительное выщелачивание в присутствии свободной серной кислоты при температурах ниже точки плавления образующейся элементарной серы и p_{O_2} = 0,3—1 *Мн/м*² (3—10 *ат*). Таким путем успешно решили сложную задачу практически полного (на 92—94%) обесцинкования уральской медно-цинковой руды. Флотационным обогащением ее не удается столь полно разделить на медный и цинковый концентраты, что ухудшает технико-экономические показатели при переработке руды на медеплавильных заводах.

---

* Японск. патент № 22494, 10/X 1964.

АВТОКЛАВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА

IV

Наиболее распространенным промышленным минералом молибдена является молибденит — MoS_2. Свыше 99% мировой добычи и разведанных запасов молибдена приходится на долю этого минерала. Однако содержание молибдена в рудах, как правило, крайне незначительно. Поэтому руды подвергают обогащению флотацией; в результате получают богатые концентраты, содержащие от 47 до 50% Mo. Но при извлечении молибдена из некоторых медных руд наряду с богатыми концентратами получают бедные промпродукты, содержащие 6—30% Mo.

Основная масса богатых флотационных концентратов поступает на ферросплавные заводы для производства ферромолибдена, который применяется в качестве легирующей добавки в специальных сталях. Часть концентратов используется для производства соединений молибдена, компактного молибдена и порошка молибдена — важного компонента при изготовлении твердых сплавов.

Обычно первым этапом переработки богатых молибденовых концентратов является окислительный обжиг, в результате которого получают техническую трехокись молибдена MoO_3. Этот процесс имеет ряд существенных недостатков, главные из которых — заметные потери трехокиси молибдена и сопутствующего ему рения в пыли и газах.

В последующих операциях передела трехокись молибдена перерабатывают на ферромолибден или подвергают гидрометаллургической переработке на молибдат кальция, молибденовокислый аммоний или трехокись молибдена. Много экспериментов было проведено по хлорированию молибденовых концентратов и промпродуктов, однако эти работы, так же как и работы по хлорированию вольфрамового сырья, пока не вышли из стен лабораторий в связи с затруднениями, встреченными при аппаратурном оформлении этих процессов.

Промпродукты содержат значительное количество железа, меди, кремнезема и других примесей, вследствие чего технология их переработки значительно отличается от технологии переработки богатых концентратов. После окислительного обжига огарок выщелачивают раствором соды, из которого затем осаждают молибдат кальция — один из наименее ценящихся в промышленности видов молибденовой продукции.

Основной целью разработки автоклавных процессов переработки различных видов молибденового сырья является повышение извлечения молибдена и рения — одного из наиболее редких элементов, стоящих на втором месте после вольфрама по температуре плавления, и получение молибденовой продукции наиболее высокого качества.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МОЛИБДЕНИТА

В настоящее время по автоклавному выщелачиванию молибденита имеется ряд работ советских и иностранных авторов [1—5]. При выщелачивании сульфидного молибденового сырья применяется окислительный автоклавный процесс с использованием в качестве окислителя газообразного кислорода или воздуха.

Процесс выщелачивания молибденита можно представить следующей реакцией:

$$MoS_2 + 4^1/_2O_2 + 3H_2O = H_2MoO_4 + 2H_2SO_4. \qquad (108)$$

Процессы и продукты окисления пирита и халькопирита —обычных спутников молибденита — были рассмотрены выше.

В присутствии гидроокисей железа, меди и других металлов могут протекать реакции связывания части молибдена во вторичные малорастворимые соединения:

$$3MoO_4^{2-} + 2Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe_2(MoO_4)_3 + 6OH^-;$$

$$MoO_4^{2-} + Cu(OH)_2 \rightleftarrows CuMoO_4 + 2OH^-,$$

приводящие к потере части молибдена с хвостами выщелачивания. Поэтому процесс ведут при достаточном избытке свободной щелочи или вводят в раствор ион CO_3^{2-}, вытесняющий ион MoO_4^{2-} в раствор.

Помимо ионов MoO_4^{2-} и SO_4^{2-}, в качестве промежуточных соединений серы, существующих в растворе сравнительно недолго и при относительно невысокой температуре, отмечены ионы $S_2O_3^{2-}$ и сульфамата.

Например, в случае окислительного выщелачивания молибденита в растворе едкого кали (2,6 *моль/л*) при температуре 156° С и давлении кислорода 2,2 *Мн/м*² (22 *ат*) максимальное содержание иона $S_2O_3^{2-}$ наблюдается в начальный период выщелачивания (10 *мин*), после чего содержание этих ионов в растворе заметно уменьшается.

Сульфаматы не могут существовать сколько-нибудь заметный промежуток времени в щелочных растворах: при отсутствии иона NH_4^+ они разлагаются ионом OH^- [3, 5].

Рассмотрим влияние основных факторов на скорость выщелачивания молибденита.

Влияние температуры на процесс выщелачивания молибденита в растворах едкого кали изучали В. Г. Дрешер с сотрудниками [3]. Опыты проводили с мономинералом — молибденитом, содержащим 98% MoS_2. Результаты опытов приведены на рис. 94. Зависимость скорости выщелачивания молибденита от температуры до 175° С носит линейный характер. При дальнейшем повышении температуры наблюдается иная зависимость, что объясняется разрушением взятых образцов, ведущим к резкому увеличению активной поверхности.

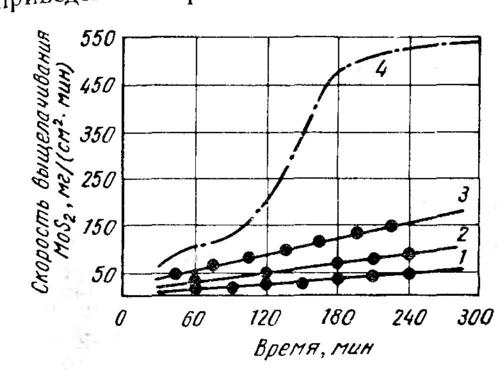


Рис. 94. Влияние температуры на скорость окислительного выщелачивания молибденита в растворе KOH при p_{O_2} = 2,75 *Мн/м*² (27,5 *ат*) [3]:
1 — 112° С; *2* — 140° С; *3* — 156° С; *4* — 200° С

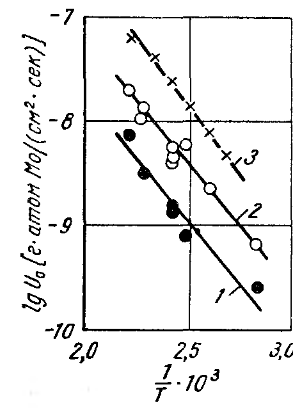


Рис. 95. Зависимость логарифма скорости окислительного выщелачивания молибденита в щелочных средах от температуры [1]:
1 — аммиачно-сульфатная среда; *2* — содовая; *3* — KOH

И. М. Нелень и С. И. Соболь [1, с. 406; 2, с. 94] изучали влияние температуры (от 80 до 180° С) и среды на скорость выщелачивания молибденита. Приведенные на рис. 95 результаты этого исследования, сопоставленные с данными В. Г. Дрешера, свидетельствуют о большом влиянии температуры и концентрации ионов гидроксила в растворе на скорость процесса: она наименьшая в растворе аммиака, выше — в растворе соды и самая значительная — в растворе едкой щелочи.

Одинаковый наклон прямых на графике Аррениуса (см. рис. 95) свидетельствует об одинаковой величине энергии активации реакции выщелачивания во всех трех средах. Это указывает на необходимость для получения равных скоростей процесса соответственного выбора температурных условий: выщелачивание в растворах аммиака требует самой высокой температуры.

Большое влияние на скорость растворения молибденита оказывает парциальное давление кислорода (рис. 96). С повышением давления кислорода скорость реакции увеличивается и особенно резко при высоких температурах.

В. Г. Дрещер и сотрудники считают, что окисление кислородом молибденита в растворе едкой щелочи включает следующие ступени:

$$MoS_2 + O_2 \xrightarrow{K_0} MoS_2 \ldots O_2; \quad (109)$$

$$MoS_2 \ldots O_2 + O_2 \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} MoS_2 \ldots 2O_2; \quad (110)$$

$$MoS_2 \ldots 2O_2 \xrightarrow{K_3} [MoS_2 \ldots 2O_2]_{актив}; \quad (111)$$

$$[MoS_2 \ldots 2O_2]_{актив} + OH^- \rightarrow MoO_2(OH)^+ + S_2O_2^{2-}; \quad (112)$$

$$MoO_2(OH)^+ + OH^- \rightarrow MoO_4^{2-} + 2H^+; \quad (113)$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O; \quad (114)$$

$$S_2O_2^{2-} + {}^1/_2O_2 \rightarrow S_2O_3^{2-}. \quad (115)$$

Реакции (110) и (111) протекают медленно, остальные быстро. Авторы считают, что скорость процесса контролируется адсорбцией кислорода на активных участках поверхности частичек молибденита. Они получили уравнение скорости реакций (110) и (111) и доказали, что скорость растворения молибденита в щелочах зависит от концентрации кислорода в растворе. При постоянной температуре и концентрации щелочи эта скорость равна

$$\frac{K_aK_b[O_2]}{1 + K_b[O_2]},$$

где

$$K_a = K_0 \cdot K_3 \text{ и } K_b = \frac{K_1}{K_2 + K_3}.$$

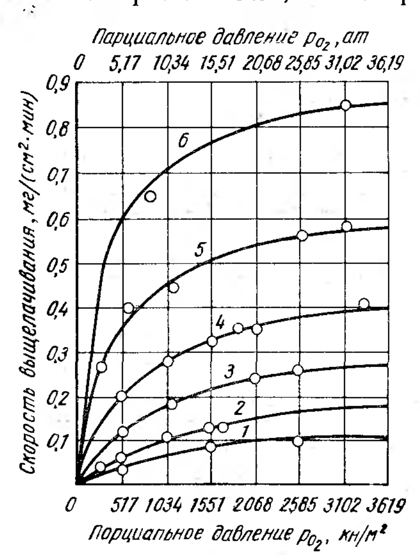


Рис. 96. Влияние парциального давления кислорода и температуры на скорость окислительного выщелачивания молибденита в растворе KOH [3]:
1 — 100° С; 2 — 112° С; 3 — 125° С; 4 — 140° С; 5 — 156° С; 6 — 175° С

На рис. 97 показана растворимость кислорода в растворах едкого кали в зависимости от их концентрации при различной температуре. Давление кислорода в опытах 2,8 *Мн/м²* (28 *ат*). По данным рисунка видно, что с увеличением концентрации едкого кали растворимость кислорода уменьшается.

Влияние концентрации едкого кали на скорость растворения молибденита при различных температурах представлена на рис. 98, где на кривых видны два участка. Первый отвечает увеличению ско-

рости реакции при повышении концентрации едкого кали от 0 до 1 *моль*. На этом участке концентрация кислорода в разбавленных растворах щелочи достаточно велика, чтобы не лимитировать скорости окисления молибденита. В то же время концентрация щелочи недостаточна для удаления с той же скоростью твердых продуктов окисления с поверхности сульфида. Поэтому скорость суммарной реакции контролируется концентрацией щелочи в растворе: с увеличением ее растет и общая скорость процесса. С дальнейшим повышением концентрации щелочи концентрация кислорода падает настолько, что скорость реакции окисления MoS_2 отстает от скорости

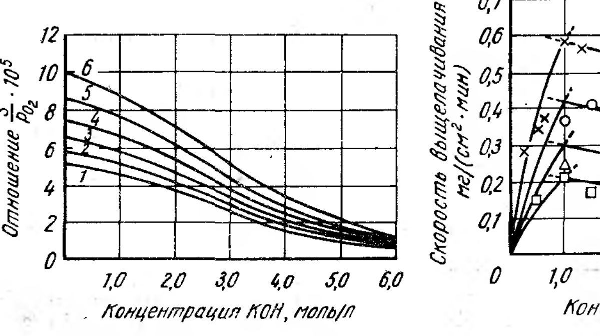


Рис. 97. Влияние концентрации KOH на растворимость кислорода в воде S при различных температурах и давлениях кислорода p_{O_2} [3]:
1 — 100° С; 2 — 112° С; 3 — 125° С; 4 — 140° С; 5 — 156° С; 6 — 175° С

Рис. 98. Влияние концентрации KOH и температуры на скорость окислительного выщелачивания молибденита при постоянном p_{O_2} = 2,75 *Мн/м²* (27,5 *ат*) [3]:
1 — 112° С; 2 — 125° С; 3 — 140° С; 4 — 156°С

растворения твердых продуктов окисления. Поэтому на втором участке кривых реакция контролируется скоростью адсорбции кислорода на активной поверхности молибденита.

Получив данные, представленные на рассмотренных двух рисунках, можно было легко выразить скорость реакций окисления молибденита как функцию концентрации растворенного кислорода (рис. 99).

На основании описанных в работе [3] опытов была подсчитана энергия активации при адсорбции кислорода, оказавшаяся равной 5,0 *кдж/моль* (11,88 *ккал/моль*).

При выщелачивании молибденита в растворах соды и аммиака фазовым рентгеновским анализом было показано образование на поверхности молибденита малорастворимых промежуточных продуктов — Mo_4O_{11} и MoO_2 [2]. Поэтому механизм окисления MoS_2 в растворах с низкими концентрациями иона OH^-, возможно, несколько отличается от предложенного В. Г. Дрещером.

Присутствие в растворах ионов меди — один из важнейших факторов, ускоряющих окислительное выщелачивание молибденита [2]. Соли меди оказывают сильное каталитическое действие при окислительном выщелачивании молибденита. Это является резуль-

татом меньшей растворимости сульфида меди, образующегося на поверхности молибденита.

Влияние концентрации меди на скорость окислительного выщелачивания молибденита показано на рис. 100. Чтобы достигнуть такого же эффекта повышением давления кислорода, потребовалось бы увеличить давление в несколько раз. Но, как видно из графика, по достижении относительно небольшой концентрации ионов меди нарастание ее каталитического действия прекращается. Медь не только

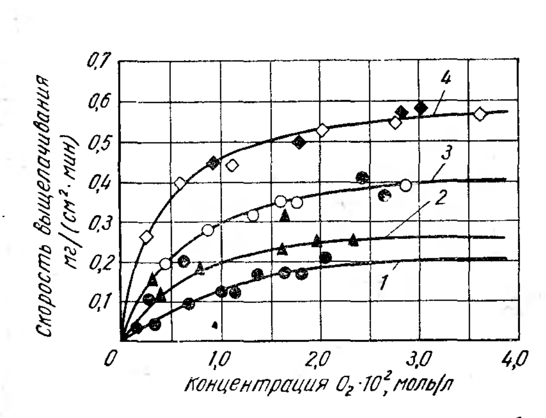


Рис. 99. Зависимость скорости окисления молибденита от концентрации кислорода в растворе и температуры [3]:
1 — 112° C; 2 — 125° C; 3 — 140° C; 4 — 156° C

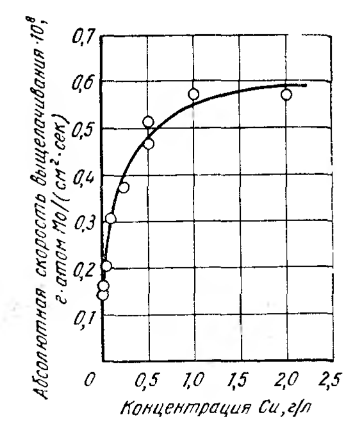


Рис. 100. Влияние концентрации меди в растворе на скорость окислительного выщелачивания молибденита при 140° C и p_{O_2} = = 0,9 Мн/м² (9 ат) [2]

в аммиачных растворах ускоряет выщелачивание, но и в содовых, и в каустических, хотя растворимость меди в последних значительно ниже.

Использование каталитических свойств ионов меди при выщелачивании молибденита в автоклавах заслуживает серьезного внимания, так как позволяет без лишнего повышения температуры и давления значительно повысить скорость процесса.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Аммиачное выщелачивание

Аммиачный способ автоклавного выщелачивания молибденовых концентратов изучал целый ряд исследователей [1, с. 392; 2, с. 144; 5, с. 56; 6]. При взаимодействии аммиака, молибденита и кислорода протекает следующая суммарная реакция:

$$2MoS_2 + 12NH_4OH + 9O_2 =$$
$$= 2\,(NH_4)_2MoO_4 + 4\,(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O.$$

В раствор переходят также медь и рений. По данным опытов, заканчивать процесс следует при небольшом избытке аммиака (pH = 8,5—9), что устраняет возможность вторичного осаждения молибдена. Параметры процесса следующие [1, с. 400]:

Расход NH_4OH (к стехиометрическому), %	135
Температура, °C	200
Парциальное давление кислорода p_{O_2}, Мн/м² (ат)	1—1,5 (10—15)
Общее давление, Мн/м² (ат)	5 (50)
Время выщелачивания, ч	12—13
Т : ж	1 : 5
Извлечение молибдена в раствор, %	95—98

Очень затрудняет ведение процесса выявившаяся при указанной температуре взрывоопасность смесей аммиак—кислород—водяной пар. Снижение же температуры резко замедляет процесс.

Выщелачивание в растворах едкого натра

При выщелачивании молибденита в растворах едкого натра оказалось возможным снизить температуру процесса почти до 130° C и проводить выщелачивание как кондиционных, так и некондиционных концентратов с содержанием 5—6% Mo. Выщелачивание некондиционных концентратов проводили при следующих параметрах [1, с. 400]:

Расход едкого натра, % *	103—105
Температура, °C	130±5
Давление кислорода, Мн/м² (ат)	0,2 (2)
Общее давление, Мн/м² (ат)	0,5—0,6 (5—6)
Время выщелачивания, ч	7—8
Т : ж	1 : 5
Извлечение молибдена и рения в раствор, %	98—99

* От эквивалентного количества, расходуемого на растворение молибденита.

Аналогичные опыты с более богатыми (35% и 51% Mo) молибденитовыми концентратами проводил М. В. Дарбинян [4]. При температуре 200° C было достигнуто извлечение молибдена в раствор до 98%.

В раствор, кроме молибдена и серы, переходят рений, кремнекислота, вольфрам, в нерастворимом остатке остаются гидроокиси железа и меди и некоторые другие примеси.

Выщелачивание в содовых растворах

Соболь С. И., Спиридинова В. И. и Нелень И. М. проводили опыты по выщелачиванию медно-молибденовых концентратов и промпродуктов в растворах соды [1, с. 400; 2, с. 76; 4, с. 56; 6]. Этот реагент дешевле едкого натра и по сравнению с аммиаком не взрывоопасен. Однако при переработке молибденовых продуктов в содовых растворах требуется более высокая температура процесса, чем при применении едкого натра, а организация технологического процесса

отличается некоторыми особенностями, вытекающими из химизма реакций.

Выщелачивание молибденита в растворах соды в присутствии кислорода протекает по следующим реакциям.

Молибденит окисляется по реакции (108), попутно происходит нейтрализация образовавшихся кислот:

$$H_2MoO_4 + 2H_2SO_4 + 3Na_2CO_3 = Na_2MoO_4 + 2Na_2SO_4 +$$
$$+ 3H_2O + 3CO_2$$

и образование бикарбоната натрия:

$$CO_2 + Na_2CO_3 + H_2O = 2NaHCO_3.$$

Последняя реакция вызывает резкое снижение щелочности раствора (pH падает с 11 до 7,5—8,5). Чтобы предотвратить это нежелательное явление, приводящее, как было показано выше, к значительному замедлению выщелачивания молибденита и образованию малорастворимых молибдатов, необходимо непрерывно обновлять газовую фазу. Это обстоятельство затрудняет использование кислорода в качестве окислителя, а при использовании воздуха общее давление ($p_{H_2O} + p_{CO_2} + p_{N_2} + p_{O_2}$) оказывается значительным.

Параметры и показатели выщелачивания молибденовых концентратов и промпродуктов в растворах соды следующие:

	Концентрат	Промпродукт
Содержание Mo в сырье, %	45—50,7	5,8—6,3
Расход реагентов (соды), %	115—120	115—120
Температура, °C	200	200
Парциальное давление кислорода p_{O_2}, *Мн/м²* (*ат*)	1—1,5 (10—15)	1—1,5 (10—15)
Общее давление, *Мн/м²* (*ат*)	3—3,5 (30—35)	3—3,5 (30—35)
Время выщелачивания, *ч*	5—6	5—6
Т : ж	1 : 5	1 : 6
Извлечение Mo в раствор, %	98—99	99,5

При выщелачивании в растворах соды по сравнению с выщелачиванием растворами едких щелочей извлечение в раствор таких нежелательных примесей, как окиси кремния и алюминия, незначительно, а прямое извлечение молибдена и рения из сырья в раствор весьма велико.

Во всех случаях, однако, приходится преодолевать исключительно легкую флотируемость сульфида молибдена, в изобилии насыщающего пену, образующуюся в автоклавах при перемешивании пульпы и снижающую скорость выщелачивания молибденита.

Сопоставление данных по выщелачиванию в растворах едких щелочей и соды привело к созданию комбинированной среды, состоящей из едкого натра и соды. Едкий натр берут в стехиометрическом количестве для образования молибдата натрия и сульфата натрия (из

всей присутствующей в сырье сульфидной серы). Соду берут в ... бытке 20—30% от едкого натра для предотвращения загрязнен... раствора примесями и потери части выщелоченного молибдена ... счет образования молибдатов железа и меди [1, с. 399; 7, 12].

Полупромышленные опыты по переработке медно-молибденов... промпродуктов автоклавным методом

Опыты проводили в 1959—1960 гг. на установке института «Г... цветмет» на заводе «Скопинцветмет». Была проверена схема (рис. 10... предложенная Гинцветметом. Для выщелачивания молибденов...

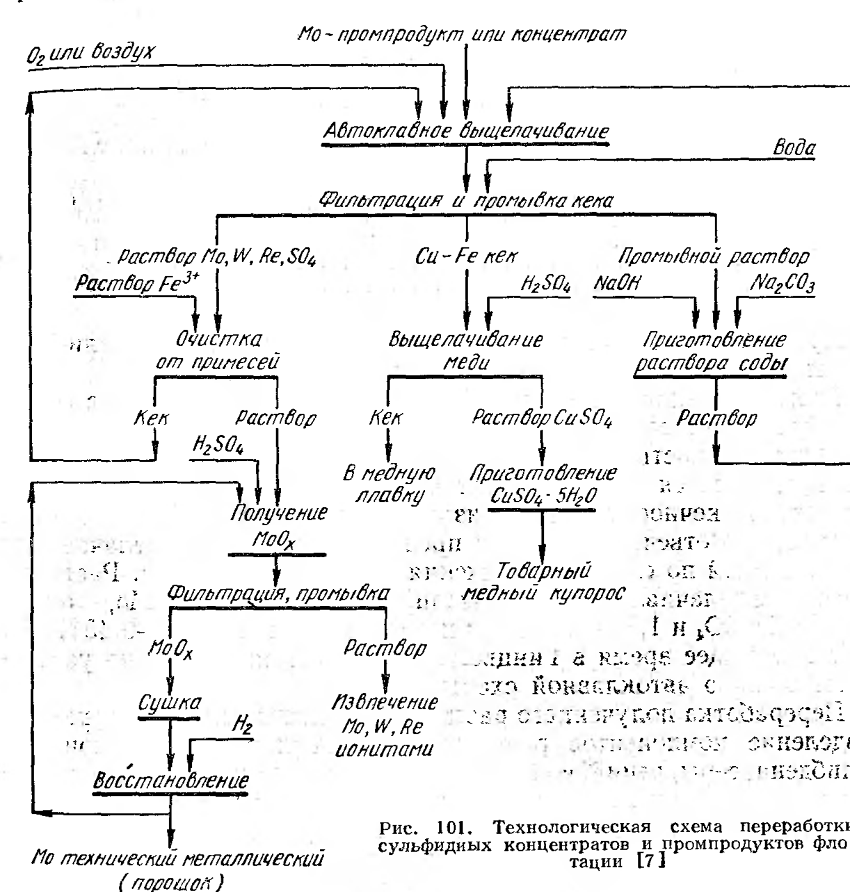


Рис. 101. Технологическая схема переработки ... сульфидных концентратов и промпродуктов фло... тации [7]

промпродуктов применяли два вида автоклавов: непрерывно д... ствующий колонный автоклав, в котором перемешивание пуль... осуществлялось окислителем — сжатым воздухом [1, с. 392, ... и автоклав с механической мешалкой периодического действ... Эти аппараты описаны в гл. VIII. Лучшие результаты были по...

чены на колонном автоклаве, состоящем из 15 соединенных последовательно вертикальных труб из углеродистой стали с внутренним диаметром 73 *мм* и высотой по 2 *м* каждая. Общий объем автоклава 125 *л*.

Выщелачивали молибденово-медный концентрат следующего состава: 20,05% Mo; 20,36% S; 4,08% Fe; 4,0% Cu; 21,58 % SiO_2; 2,00% CaO; 0,042% Re; крупность материала 100% — 0,104 *мм*.

Выщелачивание производили в следующем режиме:

Температура, °С	180
Общее давление, *Мн/м*² (*ат*):	
в первой колонне	1,8—1,9 (18—19)
в последней »	1,6—1,7 (16—17)
Начальное соотношение ж : т	8 : 1
Скорость воздуха в сечении колонн, *м/сек*	0,1
Расход воздуха	2,6—4,0-кратный к стехиометрическому
Производительность:	
по пульпе, *л/сутки*	250
по концентрату, *кг/сутки*	31
Расход реагентов (к стехиометрическому), %:	
NaOH	100
Na_2CO_3	30

При работе установки в устойчивом режиме извлечение молибдена в раствор составляло 99,1—99,5%, рения — около 99%.

Время выщелачивания молибденита в колонном автоклаве вследствие упомянутого выше явления флотации не совпадает со средней продолжительностью пребывания пульпы в автоклаве — молибденит продвигается через аппарат быстрее, чем другие сульфиды и раствор. Конечное значение извлечения достигалось в 11—12-й колонне, что отвечает условной продолжительности выщелачивания (рассчитанной по скорости движения раствора) около 7 *ч*. Растворы после выщелачивания содержали 21,7—24,7 *г/л* Mo, около 180 *г/л* Na_2SO_4 и 1,5—2 *г/л* SiO_2; хвосты содержали 0,32—0,46% Mo.

В настоящее время в Гинцветмете проводятся работы по усовершенствованию автоклавной схемы.

Переработка полученного раствора, обеспечивающая совершенное разделение компонентов раствора, связанных в форме анионов — молибдена, серы, рения, вольфрама, и выделение их в наиболее приемлемом для последующего использования виде является трудной задачей. Прямое осаждение молибдена в виде молибдата кальция вследствие изоморфного соосаждения сульфат-иона не дает высококачественной продукции [8] и поэтому необходимо предварительно выделять большую часть сульфатной серы кристаллизацией сульфата натрия при пониженной температуре; эта операция, хотя и протекает без заметной сокристаллизации молибдена и рения, все же приводит к некоторым потерям последних [7]. Неблагоприятный состав исходного раствора не позволил получить удовлетворительных результатов и при применении методов жидкостной экстракции молибдена и рения трибутилфосфатом, триоктиламином и другими экстрагентами по способу, разработанному А. Н. Зеликманом с сотрудниками в Московском институте стали и сплавов.

Поэтому технически наиболее совершенным, хотя и сравнительно дорогим, является разработанный в Гинцветмете [1] метод селективного осаждения молибдена из раствора в автоклаве в виде двуокиси по реакции

$$2MoO_4^{2-} + Mo + 4H^+ \rightleftarrows 3MoO_2 + 2H_2O,$$

позволяющий при температуре 200° С, pH = 2,5—3,0 и стехиометрическом расходе металлического молибдена (порошка) в течение 1—2 *ч* осадить молибден до конечной концентрации 5—15 *мг/л*. Рений и сера при этом не осаждаются, а вольфрам соосаждается в тем большей степени, чем ниже pH раствора [1, с. 414].

При соответствующей очистке раствора от примесей (Cu, As, SiO_2 и др.) перед этой операцией двуокись молибдена и порошковидный технический молибден по качеству получаются значительно выше, чем трехокись молибдена, производимая по обычной технологии (окислительный обжиг молибденитовых концентратов).

Достоинства описанного метода позволили включить его в приведенную выше технологическую схему (рис. 101).

---

[1] С. И. Соболь. Авт. свид. СССР, № 116891, 29/I 1958.

СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД

V

Среди разведанных никелевых руд преобладают окисленные железистые и мегнезиальные руды разнообразного состава, как правило, по сравнению с сульфидными значительно обогащенные кобальтом. И хотя в настоящее время удельный вес никеля, добытого из сульфидных руд, является преобладающим, в дальнейшем значение окисленных руд будет постепенно возрастать. Окисленные руды не поддаются механическому обогащению, в металлургическую переработку поступает вся руда целиком.

Поэтому разработка экономичной технологии извлечения никеля, кобальта и других ценных составляющих окисленных руд уже теперь представляет собой актуальную задачу, над разрешением которой работают ученые ряда стран — СССР, США, Японии, Кубы, Франции и др. Интенсивное развитие автоклавной техники и технологии после второй мировой войны способствовало применению автоклавных методов и к рассматриваемому сырью. Так, в США в 1952—1957 гг. была разработана технология, спроектирован и построен в г. Моа (Куба) автоклавный завод для переработки железистых латеритовых никелевых руд проектной производительностью 1,8 млн. *т* руды в год [1]. В СССР был выполнен цикл исследований [2—6], доказавший перспективность применения подобной технологии для переработки руд некоторых отечественных месторождений. Химический состав этих руд приведен в табл. 38.

Выбор растворителя и условия выщелачивания определяются высоким содержанием в этих рудах окисного железа, алюминия и хрома, средние сульфаты которых весьма полно гидролизуются при достаточно высоких температурах даже при значительной свободной кислотности раствора, тогда как сульфаты никеля и кобальта соответствующих концентраций устойчивы против гидролиза (с. 137). Минералогический состав этих руд имеет много общего. Важно отме-

Таблица 38

Химический состав железистых окисленных никелевых руд некоторых месторождений [5]

Месторождения	Ni	Co	Fe	Cr_2O_3	Mn	SiO_2	Al_2O_3	MgO
Моа (Куба)	1,35	0,13	47,5	2,5	0,8	3,5	7,5	1
СССР:								
№ 1	0,92	0,13	30	1,5	0,6	33,0	7,5	3,2
№ 2	0,55	0,10	29	1,2	0,8	38,0	3,5	1,2
№ 3	1,05	0,13	57	1,8	0,7	4,3	1,3	0,2
№ 4	0,67	0,17	46	8,0	0,8	11,6	3,5	0,3

тить, что никель входит в состав гидроферрита, магнийалюмосиликатов и маггемита (γ-Fe_2O_3), а кобальт в небольшом количестве изоморфно замещает никель в перечисленных минералах, но в большей части входит в состав асболан-вадов. Железо присутствует в форме гетита, гидрогетита и маггемита, алюминий — гидраргиллита. Часто железистые разновидности руд смешаны с магнезиальными, в результате в состав руд входит закисное железо и повышенное количество магния и кислоторастворимого кремнезема.

Технология автоклавного выщелачивания руды на заводе Моа организована следующим образом: водную рудную пульпу, содержащую 42—47% твердого с крупностью частиц 85% —10 *мкм*, закачивают с помощью насоса высокого давления в нагреватель, где в течение 2—3 *сек* она нагревается острым паром до температуры 230—250° С и затем самотеком сливается в головной реактор батареи, состоящей из 4 вертикальных аппаратов, соединенных последовательно. Цех имеет 4 таких батареи по 4 реактора (рис. 102). Реакторы представляют собой пачуки, работающие при температуре около 240—245° С под давлением 3,6—3,8 *Мн/м*² (36—38 *ат*). Перемешивание пульпы осуществляется острым паром, подаваемым в центральные трубы. Отработанный и свежий пар направляется в подогреватель пульпы, расположенный над батареей. Серную кислоту подают только в головной реактор. Реакторы емкостью по 62 *м*³ пульпы каждый изготовлены из углеродистой стали, покрыты гомогенно свинцом и отфутерованы в 2 слоя (кислотоупорным и углеродистым кирпичом). Все трубы и арматура изготовлены из технического титана.

После прохождения в течение около 80—100 *мин* реакторов пульпа охлаждается в титановых теплообменниках до 125° С, затем сбрасывается через керамическую диафрагму в самоиспаритель. Пар низких параметров из теплообменников и самоиспарителей используют для подогрева пульпы и растворов на разных стадиях технологического процесса. Охлажденная до 100° С пульпа, содержащая около 33% твердого, поступает в систему из 6 сгустителей диаметром 70 *м* для отделения и промывки хвостов, а основной раствор направляют на нейтрализацию свободной серной кислоты (до pH ~2,5)

и далее — в горизонтальные трехкамерные автоклавы с мешалками емкостью по 68 $м^3$ для осаждения сульфидов никеля и кобальта сероводородом. Операция протекает при температуре 125° С при общем давлении 1 *Мн/м*² (10 *ат*). Пульпу сульфидов, содержащую около 55% Ni, 5% Co, 1% Zn, 0,5 Cu, 0,6% Fe, 0,3% Cr, следы марганца, алюминия и магния, сгущают и фильтруют. В настоящее время это — конечный продукт технологического процесса.

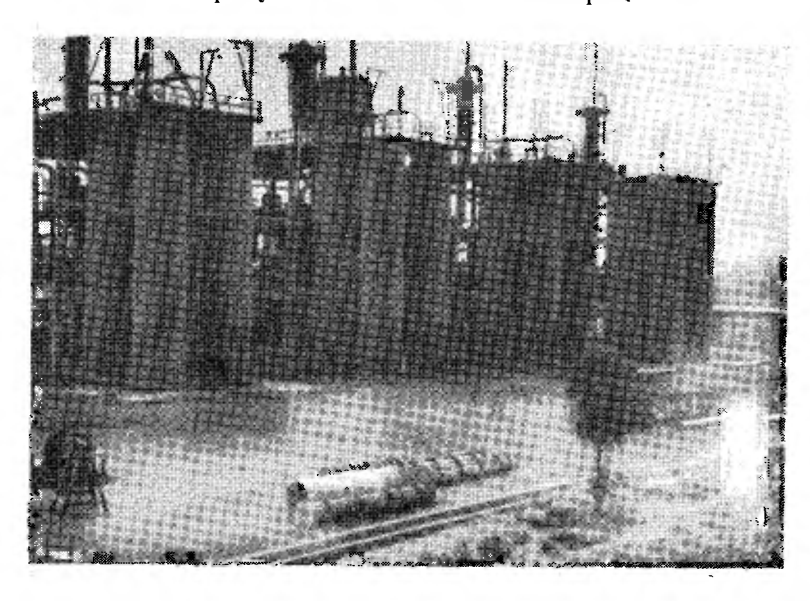


Рис. 102. Общий вид цеха выщелачивания никелевой руды завода Моа

Рассмотрим кратко процессы, протекающие при выщелачивании руды.

Гидроокиси железа и алюминия — основная масса (около 85—90%) руды, выше температуры 130—150° С неустойчивы, теряют воду и превращаются в Fe_2O_3 и бемит. Однако этот процесс не успевает полностью завершиться до момента соприкосновения руды с серной кислотой. Как только это происходит, начинаются реакции выщелачивания, схематически представляемые следующими уравнениями:

$$NiSiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + SiO_2 + H_2O; \quad (116)$$

$$NiO \cdot Fe_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + Fe_2O_3 + H_2O; \quad (117)$$

$$Fe_2O_3 \cdot H_2O + 3H_2SO_4 \rightleftarrows Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O; \quad (118)$$

$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 3H_2SO_4 \rightleftarrows Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O; \quad (119)$$

$$MgSiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + SiO_2 + H_2O; \quad (120)$$

$$SiO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows Si(SO_4)_2 + 2H_2O; \quad (121)$$

$$TiO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows Ti(SO_4)_2 + 2H_2O; \quad (122)$$

$$(Fe, Mg)SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + SiO_2 + H_2O; \quad (123)$$

$$MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O + {}^1/_2\,O_2; \quad (124)$$

$$Co_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CoSO_4 + 2H_2O + {}^1/_2\,O_2; \quad (125)$$

$$MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + 2H_2O; \quad (126)$$

$$Co_2O_3 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2CoSO_4 + 3H_2O; \quad (127)$$

$$Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O. \quad (128)$$

В рудах присутствуют небольшие количества цинка и меди, выщелачивающиеся практически полностью. В рудах Моа отсутствует закисное железо, в связи с чем происходит окисление перешедшего в раствор хрома в хромат. Вероятно участие в этом процессе кобальта и марганца высших валентностей по реакциям:

$$3Co_2O_3 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 \rightarrow 2CoCrO_4 + 4CoSO_4 + H_2O \quad (129)$$

и

$$3MnO_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightarrow 3MnSO_4 + 2H_2CrO_4. \quad (130)$$

В рудах отечественных месторождений содержание Fe^{2+} значительно, и хром остается в растворе в трехвалентной форме.

Выщелачивание первых 70—80% Co из руд Моа и месторождений Советского Союза в силу минералогического состава руды не зависит от извлечения никеля. Извлечение никеля (рис. 103) прямо пропорционально извлечению в раствор магния (Буруктальская железистая руда). Доизвлечение кобальта от 70—80% до предела, составляющего 90—96%, уже прямо пропорционально извлечению никеля в тех же пределах (руда Моа и руды Советского Союза). Этот факт указывает на наличие изоморфизма никеля и кобальта в наиболее упорных соединениях (например, в маггемите) и протекание в связи с этим реакции (117). Полнота разложения ферритов требует более жестких условий: высоких температур и концентраций свободной серной кислоты, а также относительно бо́льшего времени.

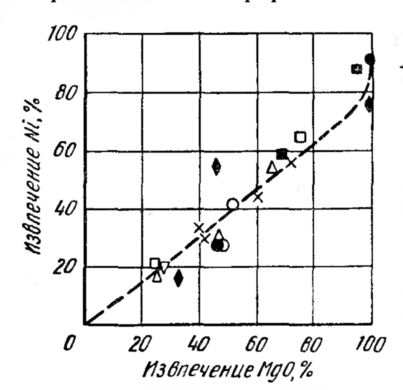


Рис. 103. Зависимость извлечения в раствор никеля от извлечения магния из руд Буруктальского месторождения [2] при температурах от 120 до 250° С

Средние сульфаты окислов Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+} в условиях высоких температур неустойчивы и по мере расходования кислоты и понижения кислотности раствора подвергаются гидролизу (с. 137).

Поэтому реакции (118), (119), (122), (128) обратимы, как и реакция (121).

В зависимости от состава пульпы (отношения ж : т, содержания кислоты, состава руды) и температуры гидролиз перечисленных средних сульфатов протекает с образованием основных сульфатов или окислов. Это обстоятельство имеет очень большое влияние на основные показатели процесса выщелачивания, поскольку непосредственно определяет удельный расход серной кислоты и загрязнение железистых хвостов серой.

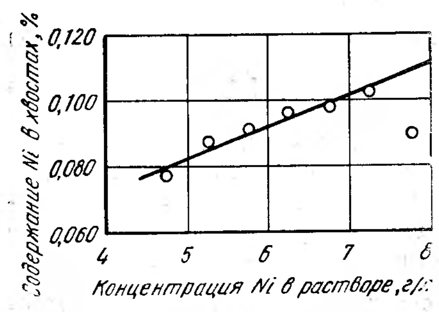


Рис. 104. Зависимость содержания никеля в хвостах цеха выщелачивания завода Моа от концентрации никеля в растворе [5]

В работах Гинцветмета [5, 7] показано, что с некоторыми продуктами гидролиза, в первую очередь с основным сульфатом алюминия $3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O$, соосаждаются никель и кобальт, причем прямо пропорционально их концентрациям в растворе от выщелачивания. Это приводит к потере с хвостами части выщелоченных металлов (рис. 104).

Механизм превращения ряда соединений, присутствующих в руде, в другие, устойчивые в условиях высокой температуры и кислотности, например разложение гидрогетита с отложением Fe_2O_3 или превращение $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ в основной сульфат, частично или полностью состоит в растворении неустойчивых соединений, образовании соответствующих средних солей, гидролизе последних и отложении продуктов гидролиза на поверхности частичек руды и на стенках автоклавов в виде толстых плотных корок (рис. 105). Кстати, последнее обстоятельство позволило подробно изучить некоторые закономерности и состав продуктов гидролиза (табл. 39) [5, 7].



Рис. 105. Макроструктура отложений продуктов гидролиза сульфатов алюминия, железа и других компонентов на внутренней поверхности реактора завода Моа [5]

Таблица 39

Химический состав типичных продуктов гидролиза из автоклавов завода Моа [7], %

Пробы	Ni	Co	Fe	$Al_{общ}$	$Al^{*}_{о.с.}$	SO_4^{2-}	SiO_2
Из 1-го реактора	0,049	0,0013	10,47	18,20	100	43,29	0,49
	0,040	0,008	16,55	17,30	87,6	35,92	0,91
	0,065	0,0012	9,22	18,70	99,5	42,34	0,51
	0,094	0,012	7,12	19,05	98,5	46,61	0,38
	0,080	—	22,62	11,48	94,9	25,88	3,28
Из 4-го реактора	0,06	0,009	16,60	14,22	27,9	9,20	3,02
	0,32	0,011	43,3	6,59	27,4	6,90	2,24
	0,13	0,015	36,9	7,23	43,0	5,41	1,96
	0,05	0,008	14,50	15,33	31,7	25,22	0,56
Из холодильников для пульпы	0,055	—	39,10	8,27	69,1	13,35	3,72
	0,082	0,015	35,5	7,30	68,0	10,53	—

* Ориентировочное содержание Al в форме основного сульфата, % (от общего содержания Al).

По расчетам при выщелачивании руды Моа переосаждается 20—25% массы руды, что приводит к образованию на поверхности частиц руды пленки толщиной 0,4—0,6 *мкм*, тормозящей выщелачивание остатков никеля и кобальта. Осаждение же пленки, содержащей никель и кобальт, увеличивает содержание этих компонентов в хвостах. Поэтому динамика перехода этих главных извлекаемых в раствор компонентов руды подвержена сложным закономерностям, приводящим в общем случае к появлению максимума извлечения в определенный момент времени от начала выщелачивания. Как видно из рис. 106, повышенные температуры способствуют более быстрому выщелачиванию, но и более быстрому наступлению максимума.

Было далее установлено, что в хвостах от выщелачивания руды Моа 35—50% Ni и Co присутствуют в форме недовыщелоченных соединений, а 50—65% — в форме осажденных вторично.

Открытие этих закономерностей позволило разработать двухстадийный режим выщелачивания [6], в котором первая стадия осуществляется при высокой температуре (230—280° С) в течение короткого времени (около 0,5 *ч*) и предназначена для обеспечения высокой степени разложения рудных минералов никеля и кобальта. Затем пульпу охлаждают до 120—150° С и выщелачивание продолжают еще около 1 *ч* для растворения пленок вторичных осадков свободной серной кислотой, присутствующей в растворе. Как показали опыты с буруктальской рудой, двухстадийный режим обеспечивает повышение

извлечения никеля и кобальта из руды на 1—3% по сравнению с одностадийным режимом выщелачивания.

В результате разбора комплекса явлений, протекающих при сернокислотном выщелачивании, было установлено, что при переработке руд Моа около 65% всей кислоты расходуется на выщелачивание алюминия и магния (из них 50% на алюминий) и 8—10% остается в растворе в свободном состоянии.

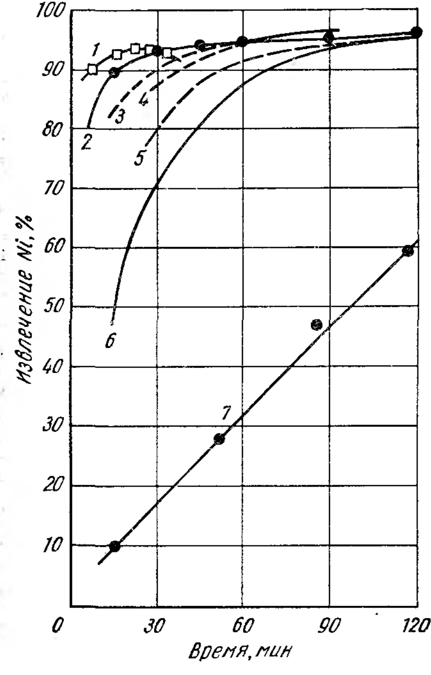


Рис. 106. Влияние температуры и удельного расхода серной кислоты на извлечение в раствор никеля из руд Моа [1] и Буруктальской [5]:
——— Буруктальская руда; — — — — — руды Моа;
1 — 272° C, 22,5% H_2SO_4;
2 — 250° C, 22,5% H_2SO_4;
3 — 255° C, 20% H_2SO_4;
4 — 246° C, 25% H_2SO_4;
5 — 246° C, 20% H_2SO_4;
6 — 250° C, 20,0% H_2SO_4;
7 — 225° C, 22,5% H_2SO_4

В общем случае извлечение в раствор никеля и кобальта тем ниже, а удельный расход кислоты тем выше, чем больше в руде алюминия.

В табл. 40 приведены данные об извлечении в раствор компонентов руды Моа и распределении кислоты при выщелачивании. И. Ю. Лещем, И. А. Касавиным и другими в Гипроникеле был разработан способ окислительного выщелачивания смеси руды с пиритом при соответствующих температуре и давлении кислорода, позволяющий обеспечить дешевой кислотой головную операцию выщелачивания окисленных никелевых руд, особенно с повышенным содержанием магния (смешанных железисто-магнезиальных руд, содержащих до 10—14% MgO).

В способе Гипроникеля наблюдается значительное соосаждение никеля и кобальта с продуктами гидролиза. Высокие показатели по извлечению удалось получить в результате применения описанного выше двухступенчатого режима выщелачивания.

Таблица 40

Средний состав руды Моа и баланс серной кислоты при ее выщелачивании (на 100 *кг* сухой руды) [7]

Металл	Содержание в сухой руде, %	Извлечение в раствор, %	Потребление H_2SO_4, *кг* на 1 *кг Me* в растворе	Потребление H_2SO_4, *кг* на 1 *кг Me* в хвостах	Потребление H_2SO_4 *кг* на 100 *кг* руды: на *Me* в растворе	на *Me* в хвостах	Распределение H_2SO_4, %: в растворе	в хвостах	итого
Ni	1,35	95	1,67	—	2,140	—	8,60	—	8,60
Co	0,13	95	1,67	—	0,206	—	0,83	—	0,83
Fe	47,5	0,35	2,62	—	0,435	—	1,75	—	1,75
Al	4,0	15	5,49	2,41	3,290	8,180	13,26	37,00	50,26
Mn	0,76	40	1,78	—	0,543	—	2,18	—	2,18
Mg	1,0	90	4,03	—	3,640	—	14,65	—	14,65
Cr	2,0	5	—	—	—	—	—	—	—
Cu	0,024	100	1,54	—	0,037	—	—	—	—
Zn	0,040	100	1,50	—	0,060	—	—	—	—
Итого связанной H_2SO_4					10,351	8,180	63,00	37,00	100,00

Примечание. Свободной кислоты в растворе 28 $кг/м^3 \times 0,190\ м^3 = 5,310$ *кг*; общее количество кислоты в растворе $10,351 + 5,310 = 15,661$ *кг*; расход кислоты на 100 *кг* руды $15,661 + 8,180 = 23,841$ *кг*.

Использование технического кислорода вместо воздуха позволяет обеспечить процесс теплом целиком за счет экзотермических реакций окисления пирита, отказавшись от использования пара высокого давления, расход которого в схеме завода Моа составляет около 0,7 *т* на 1 *т* выщелоченной руды.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР В МЕТАЛЛУРГИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

VI

РАСТВОРЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ КИСЛОРОДА В ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРАХ

Хотя цианистый процесс известен уже более ста лет, теоретические основы его разработаны сравнительно недавно. Чрезвычайно сильное сродство золота к электрону делает его самым благородным из всех металлов.

Процесс образования ионов одновалентного золота

$$Au - e = Au^{+}$$

характеризуется величиной свободной энергии ΔZ°_{298}, равной +162 *кдж* (+38,8 *ккал*), $E_0 = +1{,}68$ *в*. Свободная энергия образования трехвалентного золота по реакции

$$Au - 3e = Au^{3+}$$

составляет +435 *кдж* (+103,8 *ккал*), $E_0 = +1{,}50$ *в*. Окислительным процессам ионизации золота должен сопутствовать соответствующий восстановительный процесс, заключающийся в поглощении электронов. Трудность задачи состоит, однако, в том, что большинство технически приемлемых окислителей менее благородно, чем золото.

Но так как потенциал металла в растворе зависит от концентрации (активности) его ионов, то, связывая свободные катионы золота в достаточно прочный комплекс и тем самым понижая их концентрацию, можно уменьшить потенциал золота так, что переход электронов к окислителю станет термодинамически возможным. В цианистом процессе роль комплексообразователя выполняет ион цианида CN^-, дающий с золотом очень прочный комплекс $Au(CN)_2^-$ ($K = 2{,}6 \times 10^{-38}$). В этом случае процесс растворения золота протекает по реакции

$$Au + 2CN^- - e = Au(CN)_2^-,\quad E_0 = -0{,}543\ в.$$

Такая низкая величина потенциала позволяет использовать в качестве окислителя кислород:

$$O_2 + 2H_2O = 4OH^- - 4e,$$

окислительная способность которого определяется потенциалом кислородного электрода

$$E = 1{,}23 - 0{,}059\ pH.$$

Видно, что с понижением величины pH раствора кислород сильнее проявляет свои окислительные свойства. Но даже при pH = 12 потенциал кислорода (+0,52 *в*) оказывается значительно более электроположительным, чем потенциал золота в цианистом растворе (—0,543 *в*). Таким образом, применение комплексообразователя делает процесс растворения золота термодинамически возможным:

$$2Au + 4CN^- + H_2O + {}^1/_2O_2(р.) = 2Au(CN)_2^- + 2OH^-, \quad (131)$$

$$\Delta Z^{\circ}_{298} = -190\ кдж\ (-45{,}5\ ккал).$$

Аналогично протекает растворение серебра, для которого

$$\Delta Z^{\circ}_{298} = -168\ кдж\ (-40{,}2\ ккал).$$

Бодлендер [1], изучая механизм растворения золота в цианистых растворах, показал, что в качестве одного из продуктов реакции в растворе образуется перекись водорода. В соответствии с этим реакция растворения золота была представлена Бодлендером несколько иначе:

$$2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2O_2. \quad (132)$$

Перекись водорода может частично расходоваться на дальнейшее окисление золота:

$$2Au + 4KCN + H_2O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH, \quad (133)$$

а частично разлагаться или накапливаться в растворе. Следует указать, что экспериментальные исследования Бодлендера показали образование 70% перекиси водорода от теоретического количества, возможного по реакции (132).

Термодинамический расчет показывает равную вероятность протекания процесса по реакциям (131)—(133). Дейтц и Халперн [2] установили, что растворение серебра по реакции (132) является предпочтительным.

Согласно современной теории [3, 4], процесс растворения золота (или серебра) и его сплавов носит электрохимический характер. На анодных участках поверхности золота происходит образование комплексного аниона $Au(CN)_2^-$. Освобождающиеся при этом электроны восстанавливают растворенный кислород с образованием гидроксильных ионов.

В качестве промежуточного продукта может образовываться перекись водорода (в соответствии со схемой Бодлендера):

$$O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2OH^- - 2e,$$

которая в дальнейшем восстанавливается с образованием гидроксильных ионов:

$$H_2O_2 = 2OH^- - 2e.$$

В практическом и теоретическом отношении большое значение имеет знание кинетики и механизма процесса растворения благородных металлов в цианистых растворах. Начиная с Бодлендера многие исследователи отмечали сложный характер зависимости скорости растворения золота и серебра от концентрации раствора, парциального давления кислорода над раствором, интенсивности перемешивания и т. д. Однако единой точки зрения на те закономерности, которым подчиняется цианистый процесс, долгое время не существовало и лишь в 30—40-е годы рядом исследований, выполненных под руководством И. Н. Плаксина [5—8], было показано решающее значение диффузионных процессов при растворении благородных металлов. Этим самым было положено начало стройной теории, позволяющей объяснить основные особенности цианистого процесса. Теоретические положения, высказанные Плаксиным И. Н., сначала носили качественный характер и только в последние годы благодаря совершенствованию экспериментальных методов исследования получили количественное подтверждение в работах отечественных и зарубежных ученых.

Химическая реакция растворения золота (или серебра) в цианистом растворе совершается на границе раздела фаз металл — раствор. Поэтому протекание ее возможно лишь в том случае, если убыль концентрации реагентов на поверхности раздела фаз непрерывно восполняется диффузией этих реагентов из объема раствора. Так как растворение золота происходит с участием двух реагентов — цианида и кислорода, необходимым условием протекания процесса является совместная диффузия этих реагентов в эквивалентных количествах. Однако скорости диффузии кислорода и цианида неодинаковы и в различной степени изменяются при изменении параметров процесса. Поэтому в зависимости от конкретных условий растворения общая скорость процесса может контролироваться как диффузией кислорода, так и диффузией цианида к поверхности растворяемого металла.

Эти положения, впервые четко сформулированные И. Н. Плаксиным [6], опровергли укоренившееся мнение об абсолютном пределе скорости растворения, соответствующем определенной концентрации цианида. Кривая, выражающая зависимость скорости растворения от концентрации цианида, может быть условно разбита, по данным И. Н. Плаксина, на три участка: 1) круто поднимающийся; 2) полого поднимающийся; 3) горизонтальный (или опускающийся).

Первый участок соответствует значительному избытку кислорода на поверхности металла, благодаря чему скорость растворения зависит исключительно от концентрации цианида, повышаясь с повышением содержания последнего. Второй участок отвечает таким условиям растворения, когда количества диффундирующих кислорода и цианида к поверхности металла выражаются соизмеримыми величинами. Наконец, третий участок относится к таким условиям растворения, при которых концентрация кислорода на поверхности металла эквивалентна или меньше концентрации цианида.

На основании многочисленных экспериментальных данных И. Н. Плаксин с сотрудниками показал [6—8], что оптимальное значение концентрации цианида, при котором скорость растворения достигает максимальной величины, не есть величина постоянная, а зависит от концентрации кислорода в растворе. Повышение парциального давления кислорода (а следовательно, и концентрации кислорода в растворе) повышает величину оптимальной концентрации цианида и увеличивает значение максимальной скорости растворения. Наоборот, при уменьшении содержания кислорода предельная скорость растворения снижается и наступает при более низких концентрациях цианида.

Рис. 107. Зависимость скорости растворения серебра от концентрации цианида и давления кислорода: *1* — 25° С, p_{O_2} = 0,021 *Мн/м²* (0,21 *ат*); *2* — 35° С, p_{O_2} = 0,021 *Мн/м²* (0,21 *ат*); *3* — 25° С, p_{O_2} = =0,1 *Мн/м²* (1 *ат*); *4*—35° С, p_{O_2} = = 0,1 *Мн/м²* (1 *ат*)

В последнее время ряд работ по изучению кинетики цианирования серебра, золота и меди (трех металлов-аналогов, находящихся в одной группе периодической системы) был проведен в Уральском политехническом институте под руководством И. А. Каковского [9, 10]. Отличительная черта этих работ — применение методики вращающегося диска, которая, согласно конвективно-диффузионной теории скоростей гетерогенных реакций, развитой В. Г. Левичем [11], позволяет количественно охарактеризовать гидродинамику процесса.

Зависимость скорости растворения серебра от концентрации цианида и парциального давления кислорода, полученная по этой методике, показана на рис. 107. При концентрации цианида ниже предельной скорость растворения серебра определяется только концентрацией цианида и не зависит от давления кислорода (наклонный участок кривых, рис. 107). Это вполне понятно, если учесть, что

в этих условиях у поверхности металла имеется избыток кислорода и самой медленной стадией процесса будет диффузия ионов цианида. Константа скорости реакции в этой области определяется отношением удельной скорости растворения к концентрации цианида и равна $2,89 \cdot 10^{-6}$ *л/(см²·сек)* (температура 25° С, $n = 1100$ *об/мин*).

Наоборот, при концентрации цианида выше предельной диффузия его протекает быстро и лимитирующей стадией будет транспорт кислорода. Поэтому скорость растворения в этих условиях пропорциональна давлению кислорода и не зависит от концентрации цианида (горизонтальные участки кривых, рис. 107). Константа скорости реакции в этом случае определяется отношением удельной скорости растворения к концентрации кислорода в растворе и равна $2,12 \cdot 10^{-5}$ *л/ (см²·сек)* (температура 25° С, $n = 1100$ *об/мин*).

Эти экспериментальные результаты позволили установить простую зависимость между предельной концентрацией цианида $C_п$ и растворимостью кислорода в растворе S_0 (*моль/л*) при данной температуре и парциальном давлении: $C_п = 7,35 S_0$.

При предельной концентрации цианида расход его и кислорода стехиометрически связаны уравнением

$$\alpha = \frac{C_{KCN} \cdot D_{KCN}}{C_{O_2} \cdot D_{O_2}},$$

где α — соотношение между числом реагирующих ионов цианида и молекул кислорода;

D_{KCN}, D_{O_2} — коэффициенты диффузии соответственно цианистого калия и кислорода.

Зная величины $C_{KCN}/C_{O_2} = 7,35$, $D_{O_2} = 2,6 \cdot 10^{-5}$, $D_{KCN} = 1,93 \cdot 10^{-5}$ *см²·сек⁻¹*, можно приближенно вычислить α:

$$\alpha = 7,35 \frac{1,93 \cdot 10^{-5}}{2,6 \cdot 10^{-5}} = 5,45.$$

Такая величина α свидетельствует о том, что первая фаза реакции Бодлендера (132) протекает быстрее, чем вторая (133), вследствие чего в растворе накапливается перекись водорода. Несколько повышенное соотношение (5,45 вместо 4) объясняется, по-видимому, частичным протеканием второй фазы.

Для области концентрации цианида ниже предельной энергия активации процесса растворения равна 14,6 *кдж* (3,48 *ккал*). Температурный коэффициент скорости реакции равен 1,222 в интервале от 15 до 25° С и постепенно снижается с повышением температуры (1,188 в интервале от 40 до 50° С).

При концентрации цианида выше предельной скорость растворения мало изменяется с температурой. В этой области скорость всего процесса определяется скоростью диффузии кислорода, которая повышается с температурой. Однако одновременное понижение растворимости кислорода в значительной степени компенсирует это ускорение, так что суммарный эффект повышения скорости растворения с увеличением температуры составляет всего 4—6%.

Сравнительно слабая зависимость скорости растворения серебра от температуры указывает на то, что самой медленной стадией процесса будет диффузия реагентов. Это положение справедливо для области концентраций цианида как выше, так и ниже предельной.

Растворение золота в цианистом растворе в общих чертах аналогично растворению серебра, хотя и имеет некоторые отличия. На рис. 108 показана зависимость скорости растворения золота от

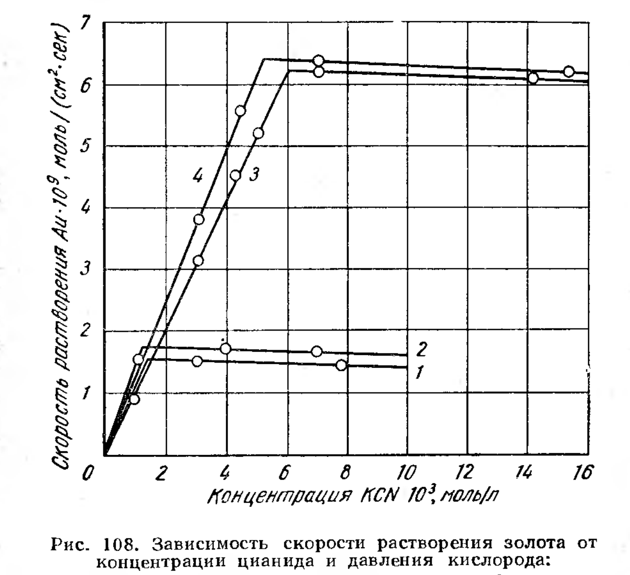


Рис. 108. Зависимость скорости растворения золота от концентрации цианида и давления кислорода:
1 — 25° С, $p_{O_2} = 0,021$ *Мн/м²* (0,21 *ат*); *2* — 35° С, $p_{O_2} = 0,021$ *Мн/м²* (0,21 *ат*); *3* — 25° С, $p_{O_2} = 0,1$ *Мн/м²* (1 *ат*); *4* — 35° С, $p_{O_2} = 0,1$ *Мн/м²* (1 *ат*)

концентрации цианида и парциального давления кислорода при температурах 25 и 35° С и скорости вращения диска 100 *об/мин*. Видно, что в этих условиях зависимость скорости растворения золота от параметров процесса примерно такая же, как и у серебра. Повышение давления кислорода от 0,021 *Мн/м²* (0,21 *ат*) до 0,1 *Мн/м²* (1 *ат*) сопровождается увеличением предельной концентрации цианида от $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $6,0 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* и максимальной скорости растворения от $1,4 \cdot 10^{-9}$ до $6,27 \cdot 10^{-9}$ *г-атом/ (см²·сек)* при 25° С. Следовательно, в пределах точности опытов отношение максимальных скоростей растворения равно отношению парциальных давлений кислорода и предельных концентраций цианида.

При скорости вращения диска свыше 150 *об/мин* происходит снижение скорости растворения золота, что связано, видимо, с пассивирующим действием кислорода.

Таким образом, и ранее проведенные исследования И. Н. Плаксина и более поздние работы, выполненные под руководством

И. А. Каковского, убедительно показывают, что скорость растворения серебра и золота в цианистых растворах подчиняется общим закономерностям диффузионных процессов. В зависимости от условий растворения контролирующей стадией процесса может быть либо диффузия ионов цианида, либо диффузия растворенного кислорода.

Результаты этих исследований, а также опыт работы золотоизвлекательных фабрик позволяют заключить, что одним из основных факторов интенсификации процесса цианирования является повышение концентрации кислорода в растворах.

Поэтому еще в тридцатых годах на золотоизвлекательных заводах Южной Африки цианистые растворы перед выщелачиванием накислороживали в специальных котлах под давлением воздуха [12]. На выходе из котлов содержание кислорода в растворах составляло 48—52 *мг/л*, однако вследствие бурного выделения избытка кислорода содержание его к моменту поступления на выщелачивание снижалось до 6—8 *мг/л*. Поэтому накислороживание позволяет лишь восполнять дефицит кислорода в оборотных растворах, но не может значительно интенсифицировать растворение благородных металлов на всем протяжении процесса выщелачивания.

Более действенными методами интенсификации процесса является цианирование в атмосфере кислорода и цианирование под давлением воздуха (или кислорода). Лабораторные исследования И. Н. Плаксина и А. П. Зефирова [13] показали, что при давлении воздуха 0,7 $Мн/м^2$ (7 *ат*) скорость процесса может быть увеличена во много раз.

Так, для кварцево-глинистой руды скорость выщелачивания увеличивается в 10 раз, для охристой руды — в 24 раза и для упорной руды — в 36 раз.

Уточнение условий цианирования в полузаводском масштабе [4, 14], проведенное на Балейском заводе, показало, что процесс цианирования при осуществлении его под давлением воздуха ускоряется в 18 раз. Одновременно снижается содержание золота в хвостах, что позволяет вдвое сократить потери металла.

Результаты аналогичных исследований на Берикульском заводе показали возможность интенсификации процесса в 24 раза. Интересно отметить, что расход цианида при этом не повышается.

Исследование автоклавного цианирования богатых флотационных концентратов (1369 *г/т* Au) показало [15], что при давлении воздуха 0,5 $Мн/м^2$ (5 *ат*) длительность процесса по сравнению с обычным цианированием сокращается в 9—12 раз. Содержание золота в хвостах составляет около 20 *г/т*.

Характерно, что благоприятное действие повышения давления кислорода на скорость растворения благородных металлов сказывается уже при сравнительно низкой концентрации цианида. Это связано с интенсивным поглощением кислорода окисляющимися минералами руды, в результате чего даже при низкой концентрации цианида скорость процесса начинает контролироваться диффузией

кислорода. С повышением давления концентрация кислорода у поверхности металла увеличивается и растворение протекает с большей скоростью. Поэтому цианирование золотосодержащих руд при повышенном давлении воздуха или кислорода следует признать перспективным направлением в металлургии благородных металлов.

РАСТВОРЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ДРУГИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Как было описано выше, в процессе аммиачного выщелачивания сульфидных медно-никелево-кобальтовых руд и концентратов в растворах образуются значительные количества тиосульфата. Этот факт оказался чрезвычайно интересным для объяснения перехода в раствор золота и серебра при аммиачном выщелачивании сульфидных материалов.

Известно, что аммиак и ион тиосульфата образуют с серебром комплексы типа $Ag(NH_3)_2^+$ и $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$. Термодинамический анализ процесса растворения благородных металлов в аммиачных и тиосульфатных растворах был выполнен И. А. Каковским [16].

Окисление серебра кислородом в присутствии ионов $S_2O_3^{2-}$ приводит к образованию тиосульфатного комплекса:

$$2Ag + 4S_2O_3^{2-} + H_2O + {}^1/_2O_2 = 2Ag(S_2O_3)_2^{3-} + 2OH^-, \quad (134)$$

$$\Delta Z^0_{298} = -75{,}3 \text{ кдж } (-18{,}0 \text{ ккал}).$$

В растворе NH_4OH окисление серебра протекает с образованием аммиачного комплекса:

$$2Ag + 4NH_3 + H_2O + {}^1/_2O_2 = 2Ag(NH_3)_2 + 2OH^-, \quad (135)$$

$$\Delta Z^0_{298} = -7{,}06 \text{ кдж } (-1{,}69 \text{ ккал}).$$

Однако в присутствии ионов $S_2O_3^{2-}$ аммиачный комплекс серебра термодинамически менее устойчив:

$$Ag(NH_3)_2^+ + 2S_2O_3^{2-} = Ag(S_2O_3)_2^{3-} + 2NH_3. \quad (136)$$

Константа равновесия реакции (136) равна

$$K = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]\,[S_2O_3^{2-}]^2} = 1{,}3\cdot 10^6,$$

откуда отношение равновесных концентраций тиосульфатного и аммиачного комплексов

$$\frac{[Ag(S_2O_3)^{3-}]}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 1{,}3\cdot 10^6 \frac{[S_2O_3^{2-}]^2}{[NH_3]^2};$$

Таким образом, если концентрация ионов тиосульфата будет даже в 1000 раз ниже концентрации аммиака, в растворе будет присутствовать преимущественно тиосульфатный комплекс.

Менее ясен вопрос о форме нахождения в растворе золота. Если, однако, учесть непрочность аммиакатов золота и способность тиосульфата растворять золото даже при отсутствии аммиака, можно предположить, что при аммиачном выщелачивании сульфидных материалов золото переходит в раствор преимущественно в виде тиосульфатных комплексов:

$$2Au + 4S_2O_3^{2-} + H_2O + {}^1/_2O_2 = 2Au(S_2O_3)_2^{3-} + 2OH^-, \quad (137)$$

$$\Delta Z^0_{298} = -58{,}4 \text{ кдж } (-13{,}9 \text{ ккал}).$$

Экспериментальные исследования процесса растворения благородных металлов в тиосульфатных, аммиачных и смешанных аммиачно-тиосульфатных растворах [17] в общих чертах подтвердили эти выводы. Хотя в чистых тиосульфатных растворах растворение золота и серебра шло с невысокой скоростью, сам факт растворения подтверждает справедливость термодинамических расчетов. В чистых аммиачных растворах золото не растворялось даже при 200° С, в то время как серебро переходило в раствор уже при 60—80° С. В смешанном аммиачно-тиосульфатном растворе скорость растворения серебра сильно зависит от концентрации NH_4OH, тогда как для золота такая зависимость отсутствует. Все эти наблюдения указывают на то, что при аммиачном автоклавном выщелачивании сульфидных продуктов золото переходит в раствор, образуя тиосульфатные, а не аммиачные комплексы, тогда как для серебра характерно, видимо, образование комплексов обоих типов.

Более подробное исследование выявило некоторые особенности процесса, в частности явно выраженное каталитическое действие ионов меди, присутствие которых в 18—20 раз увеличивало скорость растворения благородных металлов. Характерно, что в отношении золота ускоряющий эффект ионов меди наблюдался только при наличии в растворе тиосульфата. В противном случае высокий положительный потенциал золота исключает возможность передачи электронов кислороду вообще с какой бы то ни было скоростью.

Было установлено также, что в ходе растворения поверхность металлического серебра покрывается пленкой сульфида серебра. Если в растворе присутствуют ионы меди, на поверхности золота также образуется пленка, но состоящая из сульфида меди. При этом суммарная скорость растворения благородных металлов контролируется диффузией растворителя через эти пленки.

С. И. Соболь с сотрудниками [18] предпринял попытку использовать метод автоклавного аммиачного выщелачивания для извлечения золота и серебра из сульфидных материалов различного состава (табл. 41). Помимо практической ценности, эта работа интересна также как иллюстрация сделанных выше выводов о возможности растворения золота и серебра в аммиачно-тиосульфатных растворах.

Таблица 41

Состав золотосодержащих материалов, %

№ концентрата	Au (*г/т*)	Ag (*г/т*)	Pb	Fe	Cu	Zn	SiO_2	S	As
1	30	1675	42	7	3,9	12	3	18	0,03
2	6,8	60	0,2	42	0,5	0,6	5	46,7	—
3	7,65	Н. о.	0,05	26,3	0,05	0,08	21,3	25,17	5,85
4	93,7	» »	0,11	7,82	0,02	0,02	Н. о.	1,33	—
5	215	» »	0,11	7,82	0,02	0,02	» »	1,33	0,3
6	813	» »	0,13	7,25	0,12	0,69	67,4	7,11	0,5

Предварительные опыты по извлечению золота обычными методами показали, что в большинстве случаев результаты их оказываются явно неудовлетворительными по сравнению с методом автоклавного выщелачивания. Так, цианирование концентрата № 3 (с содержанием до 6% As) дало извлечение 5,3—13,5% при содержании золота в хвостах 5,0—5,8 *г/т*. Цианирование пиритного концентрата № 2 даже после обжига на поду с доизмельчением до 100%—0,044 *мм* обеспечило извлечение лишь 55,5—58,1%, причем расход реагентов был высоким. И только из флотационного концентрата № 6 золото в процессе цианирования извлекалось на 94—95%.

Опыты показали, что для успешного извлечения золота и серебра в раствор при автоклавном выщелачивании необходимо полное окисление сульфидной серы в сульфатную.

Такие компоненты, как железо, мышьяк, селен, теллур, сурьма и др., также должны быть окислены до соединений высшей валентности. Соотношение ж : т не должно быть чрезмерно низким, в противном случае возможно осаждение из раствора соединений золота, имеющих при комнатной температуре низкую растворимость.

Данные опытов (табл. 42) показывают высокое извлечение золота и серебра в раствор независимо от формы нахождения этих металлов в концентрате и типа самих концентратов. Однако содержание золота в кеке от выщелачивания богатых концентратов остается значительным (4—12 *г/т*). Выбор оптимальной схемы автоклавного извлечения золота и серебра, несомненно, потребует дальнейших исследований по выяснению причин недовыщелачивания золота.

Изучая процесс растворения благородных металлов в аммиачных растворах, А. И. Синельникова и И. Н. Плаксин показали [19], что скорость растворения серебра зависит от концентрации аммиака, парциального давления кислорода и температуры. При концентрации NH_4OH 33%, температуре 170—175° С и парциальном давлении

кислорода 1,5—1,6 *Мн/м²* (15—16 *ат*) серебро растворялось со скоростью 1,17 *мг/(см²·мин)*. Чистое золото и золотой сплав, содержащий 10% Ag, в этих условиях практически не растворяются. Картина менялась, если в аммиачный раствор добавляли сульфидные минералы. Так, при добавке в раствор пирита или халькопирита золото начинало растворяться с заметной скоростью. Однако и в этом случае скорость растворения золота оставалась ниже скорости растворения серебра.

Таблица 42

Условия и результаты опытов аммиачного выщелачивания золотосодержащих концентратов в автоклаве под давлением кислорода

№ концентрата	Состав исходного раствора, г/л: NH₃	(NH₄)₂SO₄	Cu **	Условия опыта: температура, °С: средняя	максимальная	продолжительность опыта, ч: общая	в том числе t > 190° С	давление Мн/м² (ат): общее	в том числе O₂	Выход кека, % к исходному концентрату	Содержание Au в кеке г/т	Извлечение Au в раствор, %
1	150	—	—	180—190	200	2—4	—	35	10—15	70	3,3	92—94
2	50	—	—	100	150	16	—	32—38	12—15	86,6	1,4	82,4
3*	50	—	2,5	150	190	0,8	—	40	20	95	7,26	15,0
3	50	—	2,5	175	200	10	0,5	40	20	88	0,12	98,6
4	50	—	2,5	190	200	4	3	44	22	88	1,26	94,8
4	50	100	2,5	190	200	4	3	44	22	88	4,6	98,1
5	50	100	2,5	195	205	4	4	42	20	88	2,3	97,7
6	75	—	2,5	195	250	8	8	42	18	85	12,5	86,1

* Опыт не доведен до полного окисления сульфидной серы.

** Сернокислую медь добавляли в раствор для более быстрого окисления сульфидной серы.

Таким образом, результаты этой работы хорошо согласуются с данными И. А. Каковского, Н. Г. Тюрина, С. И. Соболя.

Технологическая возможность применения аммиачного выщелачивания для переработки золотосодержащих материалов была показана А. И. Синельниковой и И. Н. Плаксиным [19] на примере сульфидного флотационного концентрата, содержащего: 66,7% SiO_2; 13,3% Al_2O_3; 0,88% CaO; 1,16% MgO; 0,072% Cu; 0,21% Zn; 5,80% Fe; 0,46% As; 0,15% Sb; 5,51% S; 516 *г/т* Au и 490 *г/т* Ag. Результаты некоторых опытов выщелачивания такого материала при p_{O_2} = 1,5—1,6 *Мн/м²* (15—16 *ат*) и отношении ж : т = 7,5 : 1 показаны на рис. 109.

При оптимальных условиях [концентрация NH_4OH 33—35%, температура 170—175° С, парциальное давление кислорода 1,5—

1,6 *Мн/м²* (15—16 *ат*), время выщелачивания 24—30 *ч*] извлечение золота и серебра в раствор составило соответственно 99,5 и 85,0%. Предлагаемая авторами схема переработки подобных материалов представлена на рис. 110.

В качестве комплексообразователей, сдвигающих потенциал благородных металлов в отрицательную сторону, могут служить и некоторые другие ионы, например ионы гидросульфида SH^-. Последние образуются в результате гидролиза ионов S^{2-}:

$$S^{2-} + H_2O = SH^- + OH^-.$$

Различные добавки, связывающие гидроксильные ионы, сдвигают равновесие реакции вправо.

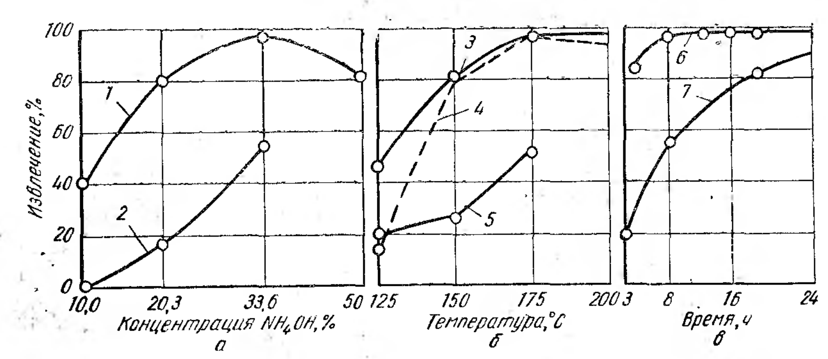


Рис. 109. Зависимость извлечения золота и серебра из флотационного концентрата от концентрации аммиака (*а*), температуры (*б*) и времени выщелачивания (*в*):
1 — Au, 170—175° С, *t* = 6 *ч*; *2* — Ag, 170—175° С, *t* = 6 *ч*; *3* — Au, *t* = 6 *ч*, 33% NH_4OH; *4* — Au, *t* = 12 *ч*, 33% NH_4OH; *5* — Ag, *t* = 6 *ч*, 33% NH_4OH; *6* — Au, 170—175° С, 33% NH_4OH; *7* — Ag, 170—175° С, 33% NH_4OH

Расчеты показывают [20], что в присутствии ионов SH^- окисление золота кислородом термодинамически возможно:

$$2Au + 2SH^- + {}^1/{}_2O_2 = 2AuS^- + H_2O, \quad (138)$$

$$\Delta Z^{\circ}_{298} = -173 \text{ кдж } (-41{,}4 \text{ ккал}).$$

Механизм этого процесса может быть различным: кислород может быть деполяризатором или окислять сульфидные или гидросульфидные ионы, превращая их в полисульфидные соединения, способные взаимодействовать с золотом даже при отсутствии кислорода:

$$2Au + S_2^{2-} = 2AuS^-, \quad (139)$$

$$\Delta Z^{\circ}_{298} = +11{,}4 \text{ кдж } (+2{,}74 \text{ ккал}).$$

Как видно из уравнения константы равновесия реакции (139)

$$K = \frac{[AuS^-]^2}{[S_2^{2-}]} = 10^{-2},$$

полнота ее протекания сильно зависит от степени разбавления раствора: чем сильнее разбавлен раствор, тем полнее протекает реакция, и уже при концентрации дисульфида 10^{-4} *г-ион/л* концентрация золотого комплекса равна 10^{-3} *г-ион/л*, т. е. в 10 раз больше концентрации дисульфида.

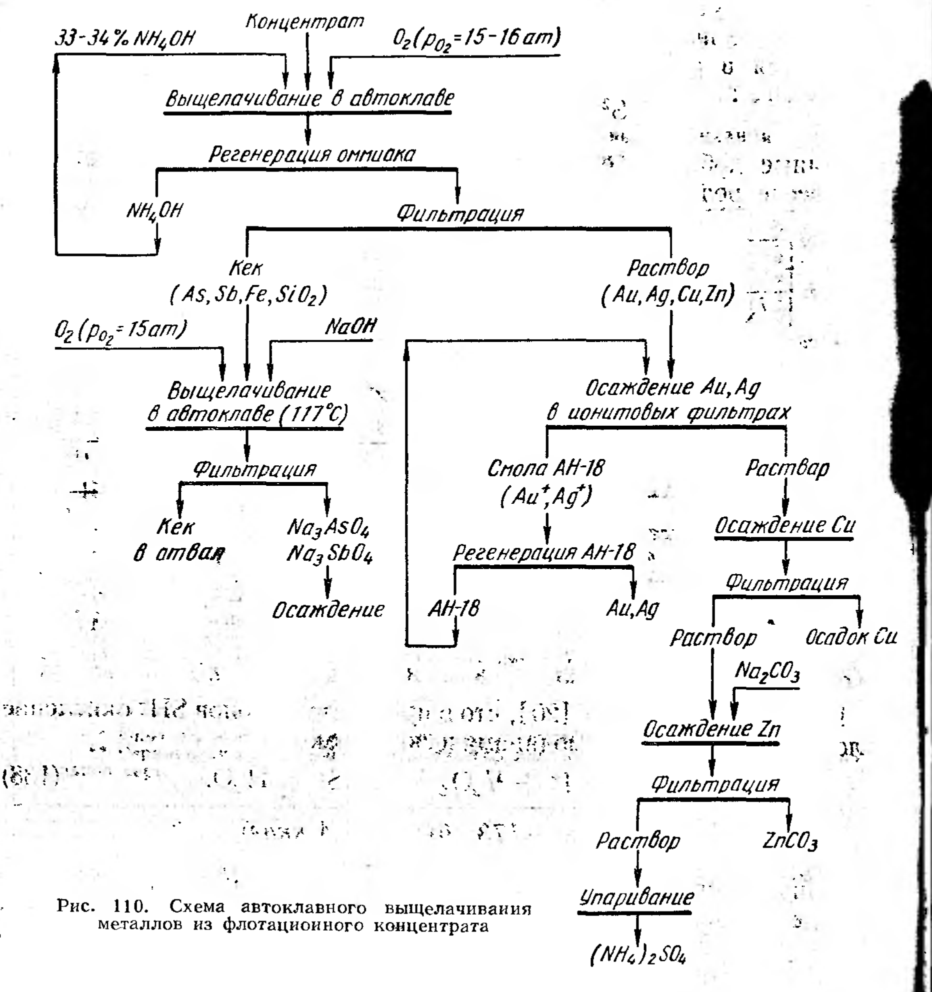


Рис. 110. Схема автоклавного выщелачивания металлов из флотационного концентрата

Экспериментальные исследования подтвердили возможность растворения золота в растворе полисульфидов. Если же растворение производится в присутствии кислорода, то процесс протекает в две стадии. В начале растворения наблюдается переход золота в раствор в форме сульфосоли. Однако одновременно происходит окисление полисульфидов, в результате чего скорость растворения золота падает. Первый этап растворения на этом заканчивается. Далее, по мере окисления полисульфидов раствор обогащается ионами тио-

сульфата, что снова повышает скорость растворения золота, но уже с образованием тиосульфатного комплекса. Серебро в полисульфидных растворах не растворяется, превращаясь в сульфид серебра.

Не менее интересно, но мало изучено выщелачивание платиновых металлов, химическая устойчивость которых общеизвестна. В компактном виде большинство платиновых металлов (кроме платины и палладия) не растворимо не только в обычных кислотах, но и в царской водке.

Однако картина резко меняется при использовании повышенных температур и давлений. В. Г. Тронев и С. М. Бондин, исследуя действие соляной кислоты на благородные металлы в присутствии кислорода, пришли к ряду интересных выводов [21, 22]. Авторы основывались на том, что растворение платиновых металлов в соляной кислоте сводится, в конечном счете, к окислению HCl кислородом с образованием хлора, который, реагируя с металлом, дает растворимые хлориды, т. е.:

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2; \qquad (140)$$

$$Pt + 2Cl_2 + 2HCl \rightarrow H_2PtCl_6. \qquad (141)$$

Эксперименты показали, что повышение давления кислорода и концентрации соляной кислоты способствует значительному переходу платины в раствор. Так, уже при температуре 100° С и давлении воздуха 5 *Мн/м²* (50 *ат*) в 12-н. HCl растворяется около 90% Pt. Повышение температуры, сдвигая равновесие реакции (140) вправо, также ускоряет процесс растворения. При температуре 150° С и давлении воздуха 5 *Мн/м²* (50 *ат*) платина растворялась полностью в течение 12 *ч*. Применение повышенных температур позволяет перевести в раствор также родий и иридий, практически нерастворимые даже в царской водке.

ВСКРЫТИЕ УПОРНОГО ЗОЛОТА МЕТОДАМИ АВТОКЛАВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

По мере включения в эксплуатацию ряда месторождений, содержащих сложные по составу и упорные в отношении извлечения золота руды, все большее значение приобретает изучение специальных методов переработки таких руд.

С каждым годом увеличивается добыча коренных руд, среди которых сульфидные руды имеют особое значение.

Однако из практики работы многих золотоизвлекательных предприятий известно, что применение к таким рудам обычных гидрометаллургических методов переработки весьма часто дает неудовлетворительные результаты. Извлечение золота оказывается чрезвычайно низким (до 40%), а расход цианида превышает допустимые пределы.

Золото, связанное с сульфидами, трудно извлекать из-за тонкой диспергации его в последних, в первую очередь в пирите. Относительно формы связи золота с пиритом существуют различные точки

зрения. Согласно первой, золото в основном находится на поверхности кристаллов пирита. Это предположение в настоящее время можно считать бесспорным: правильность его неоднократно подтверждалась при макро- и микроскопических наблюдениях выделений золота на поверхности зерен пирита. Вторая точка зрения предполагает нахождение частиц золота внутри кристаллов пирита не только в микротрещинах, но и в форме мельчайших дисперсных включений. Совершенствование техники минералогического исследования позволило подтвердить правильность и этой точки зрения. Существование мелкого золота может быть объяснено его нахождением либо в форме дисперсных металлических включений, размер которых лежит за пределами разрешающей способности обычного микроскопа, либо в состоянии твердого раствора в пирите.

Для практических же целей важен лишь сам факт нахождения золота в весьма тонкой диспергации в пирите, делающий неэффективным применение обычных методов гидрометаллургии.

Как показали исследования И. Н. Масленицкого [23], количество дисперсного золота в пирите может достигать больших относительных величин. Так, в некоторых исследованных им пробах золотосодержащего пирита доля тонкодисперсного золота составляла 90%.

Извлечение такого тонковкрапленного золота обычными приемами гидрометаллургии часто встречает значительные трудности, так как не всегда возможно вскрытие его даже при измельчении до крупности — 0,043 *мм*, а цианирование такого переизмельченного материала приводит к большому расходу цианида вследствие взаимодействия пирита и пирротина и продуктов их окисления с цианистыми растворами.

Наиболее радикальным методом вскрытия упорного золота, диспергированного в сульфидах, до сих пор считался окислительный обжиг, получивший довольно широкое распространение в практике заграничных золотоизвлекательных предприятий.

При обжиге происходит окисление сульфидов, в результате чего содержащееся внутри зерен сульфидов золото становится доступным для цианистых растворов. Однако окислительный обжиг страдает существенными недостатками. Нередко при обжиге некоторые компоненты обрабатываемой руды дают легкоплавкие смеси, которые плотным слоем покрывают частички золота, делая их недоступными действию цианистого раствора. Это приводит к повышенным потерям золота с остатками от выщелачивания. Вместе с тем окислительный обжиг вызывает неизбежные потери золота из-за пылеобразования.

Метод гидрометаллургического автоклавного окисления сульфидов — один из перспективных при вскрытии упорных сульфидных руд.

Выше (стр. 129) указывалось на возможность разложения пирита при повышенных температурах и давлениях кислорода. Применение щелочных растворов для этой цели мало реально из-за их высокой стоимости. Значительно более перспективным следует считать окисление в воде.

Возможности этого метода вскрытия тонкодиспергированного золота были изучены И. Н. Масленицким [24]. В качестве объекта исследования были выбраны пять проб отечественных золотосодержащих концентратов. Первичные гравитационные концентраты подвергали флотационной перечистке для получения продуктов, максимально обогащенных сульфидами. После флотационной подготовки крупное свободное золото удаляли амальгамацией, мелкое — цианированием. Приготовленные таким образом пробы (табл. 43) представляли собой сульфидный материал с преобладанием пирита и отчасти арсенопирита. Анализ содержания золота по классам крупности концентратов показал, что во всех пробах имеется тонковкрапленное упорное золото, содержание которого лежит в пределах 5—10 *г/т*.

Таблица 43

Состав проб сульфидных концентратов, %

№ концентрата	Fe	S	Cu	Pb	As	Sb	SiO_2	CaO	MgO	TiO_2	Au *г/т*
1	43,77	37,06	0,21	—	0,18	0,29	5,10	0,15	0,07	0,10	9,6
2	45,00	35,84	—	—	6,36	—	1,85	0,15	0,05	0,12	8,0
3	44,10	37,36	0,36	0,12	0,86	0,54	1,40	1,75	0,10	0,10	14,5
4	45,04	36,82	1,38	0,26	0,68	0,28	1,35	0,50	0,07	0,12	6,0
5	43,35	38,31	0,86	1,26	0,75	0,41	2,90	1,85	0,10	0,11	43,0

Для извлечения этого золота концентраты были подвергнуты окислительному обжигу при разных температурах с последующим цианированием огарков. Было установлено, что для большинства концентратов оптимальная температура обжига составляет 600° С. При этих условиях происходит полное окисление сульфидов с превращением их в пористую, легко проницаемую для раствора окись железа. Более высокая температура обжига приводит к уплотнению и спеканию окиси железа и появлению пленок на частицах золота, что вызывает пониженное извлечение золота в раствор. Однако даже при оптимальных условиях извлечение золота из огарков не превышало 70—80%, а содержание золота в остатках после цианирования составляло 2—3 *г/т*, поднимаясь иногда до 10 *г/т* (концентрат № 5).

Параллельно были поставлены опыты по вскрытию упорного золота в автоклаве. С этой целью часть проб была подвергнута окислению в воде при температуре 150° С и давлении кислорода 5 $Мн/м^2$ (50 *ат*). Полученные остатки, масса которых составляла около 30% от массы исходного сульфидного концентрата, обрабатывали известковым раствором для нейтрализации остатков кислоты и удаления дисперсной серы и затем цианировали при обычных условиях. Результаты этих опытов (табл. 44) показывают, что по сравнению с обжигом автоклавный метод вскрытия упорного золота будет

более эффективным. Извлечение золота из остатков автоклавного выщелачивания значительно выше, чем из огарков. При этом расход цианида лежит в допустимых пределах, не превышая 3—4 *кг/т*.

Таблица 44

Результаты цианирования огарков и продуктов автоклавного окисления

№ концентрата	Содержание Au, *г/т*, в хвостах цианирования: огарка	Содержание Au, *г/т*, в хвостах цианирования: продуктов автоклавного окисления (в пересчете на исходный концентрат)	Извлечение Au, %: из огарка	Извлечение Au, %: из продуктов автоклавного окисления
5	10,0	2,0	77,0	95,3
	10,0	3,5	77,0	92,0
4	2,0	0,5	67,0	92,0
3	3,0	1,0	87,5	96,0
	3,0	1,5	87,5	93,5

Во многом сходные результаты были получены А. А. Мазуровой и И. Н. Плаксиным [25]. Учитывая возможность разложения сульфидов при повышенных температурах и давлениях кислорода, авторы выбрали этот метод для вскрытия упорного золота в пиритномышьяковом концентрате, содержащем: 30,53% Fe; 0,98% Cu; 0,58% Pb; 0,52% Zn; 7,95% As; 30,28% $S_{общ}$; 14,32% SiO_2; 2,05% CaO; 0,47% MgO; 13,10% Al_2O_3; 19 *г/т* Au.

Концентрат подвергали автоклавному выщелачиванию в воде при повышенных температурах и давлениях кислорода. При температуре выше 150° С медь осаждалась из раствора в виде основных сульфатов и при 200° С в растворе оставались лишь следы меди. Окисление арсенопирита сопровождалось незначительным переходом мяшьяка в раствор в виде кислот и сульфосолей. Влияние температуры на извлечение меди и мышьяка в раствор при давлении кислорода 2 *Мн/м²* (20 *ат*) и продолжительности выщелачивания 3 *ч* показано на рис. 111. Увеличение длительности выщелачивания свыше 9 *ч* [давление кислорода 2 *Мн/м²* (20 *ат*), температура 150° С] приводит к выделению мышьяка из раствора в виде трудно растворимых соединений (рис. 112). Сфалерит окисляется с образованием $ZnSO_4$; при температуре 150° С в течение 3 *ч* 90% Zn переходит в раствор. Пирит окисляется весьма интенсивно, образуя серную кислоту и окись железа.

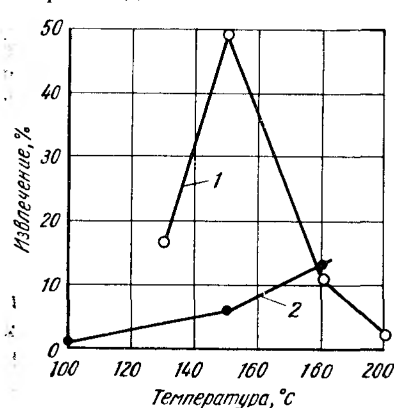


Рис. 111. Влияние температуры на извлечение меди (*1*) и мышьяка (*2*)

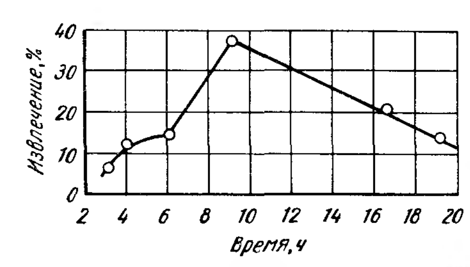


Рис. 112. Влияние времени выщелачивания на извлечение мышьяка в раствор

Так как бо́льшая часть мышьяка оставалась в твердом остатке, последний выщелачивали в автоклаве раствором едкого натра. При этом практически весь мышьяк переходил в раствор, и цианирование кека позволяло извлечь 95% Au.

При высоком содержании меди в концентрате может оказаться рентабельным ее получение в качестве побочного продукта. В этом случае водное разложение сульфидов целесообразно заменить аммиачным автоклавным выщелачиванием, позволяющим более полно перевести медь в раствор. Обезмеженный кек, как и в предыдущем случае, обрабатывают раствором NaOH для извлечения мышьяка и далее цианируют. Следует, однако, учитывать, что неизбежное растворение некоторого количества благородных металлов при аммиачном автоклавном выщелачивании требует специальных методов их осаждения из аммиачных растворов. Наиболее перспективным в этом отношении является, по-видимому, метод ионного обмена [18].

Исследования с сульфидными продуктами одной из золотоизвлекательных фабрик показали [26], что при концентрации 26% NH_4OH, температуре 90—100° С и парциальном давлении кислорода 1—1,5 *Мн/м²* (10—15 *ат*) в течение 6 *ч* достигается практически полное извлечение меди. Одновременно в раствор переходит около 25% Au и 75% Zn. Свинец, железо и бо́льшая часть мышьяка остаются в твердом остатке. Кек аммиачного выщелачивания в течение 10—12 *ч* обрабатывали раствором NaOH 180—200 *г/л* при температуре 115—117° С и парциальном давлении кислорода 1—1,5 *Мн/м²* (10—15 *ат*). При этом 97% As переходило в раствор, из которого его осаждали известью. Цианирование конечного остатка протекало с высокими показателями (общее извлечение золота 97,6%, расход NaCN 0,6—0,9 *кг/т*).

Следует отметить, что, несмотря на хорошие технологические показатели, применение подобной схемы ограничено высокой стоимостью едкого натра.

Более простое технологическое решение возможно в том случае, если в сульфидном золотосодержащем материале присутствует только медь при небольшом содержании мышьяка. Автоклавное аммиачное выщелачивание такого материала позволяет извлечь медь и вскрыть упорное золото без дополнительной обработки раствором NaOH. А. И. Синельникова и И. Н. Плаксин [27] показали принципиальную возможность применения такой технологии для переработки флотационных продуктов следующего состава, %:

	Au, *г/т*	Ag, *г/т*	Cu	Fe	S	As
Коллективный концентрат	21,2	21,3	0,85	32,75	26,60	0,11
Хвосты селективной флотации	11,8	15,0	0,43	29,58	24,70	0,13

	SiO_2	C	Al_2O_3	CaO	MgO
Коллективный концентрат	8,60	6,77	6,77	8,20	4,10
Хвосты селективной флотации	9,29	6,47	6,88	10,11	5,65

Обычные методы извлечения золота из таких материалов мало пригодны. Так, непосредственнсе цианирование коллективного концентрата в течение 72 *ч* дало извлечение золота в раствор всего лишь 73,2% при высоком расходе цианида (4,6 *кг/т* NaCN). Поэтому исходные продукты подвергали выщелачиванию раствором 26% NH_4OH

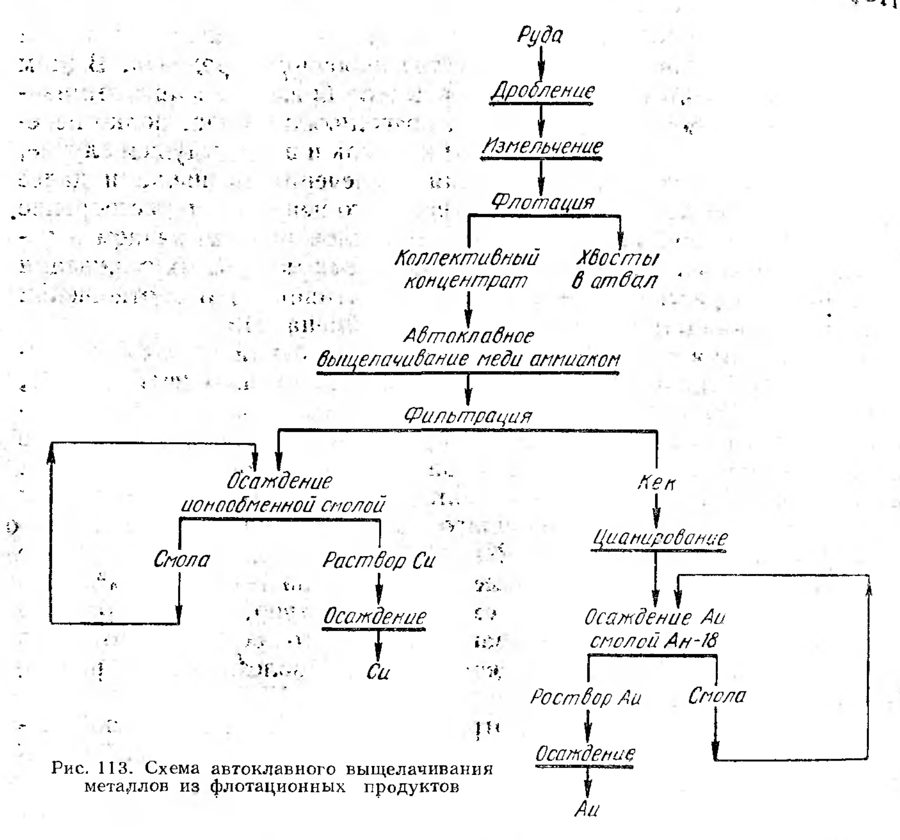


Рис. 113. Схема автоклавного выщелачивания металлов из флотационных продуктов

при 100° С и давлении кислорода 2 *Мн/м²* (20 *ат*). При этом за 10—12 *ч* окислялся почти весь пирротин и часть пирита. Свыше 90% Cu и 15—20% Au переходило в раствор. Цианирование обезмеженных кеков коллективного концентрата уже в течение 12 *ч* дало извлечение золота 97,2% при расходе цианида 0,2 *кг/т*. Аналогичные результаты были получены с хвостами селективной флотации. Предложенная авторами схема обработки материалов подобного состава приведена на рис. 113.

АВТОКЛАВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

VII

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И МЕДИ ВОДОРОДОМ

Термодинамика процесса

Возможность восстановления металлов водородом в водных растворах их солей была впервые показана профессором Харьковского университета Н. Н. Бекетовым [1].

Проводя аналогию между электролизом и процессом взаимодействия водорода с солями металлов в растворе, Н. Н. Бекетов пришел к выводу об электрохимической природе последнего процесса. В результате многочисленных экспериментов Н. Н. Бекетов обнаружил очень интересный факт, что концентрация раствора соли, а также давление водорода оказывают огромное влияние на ход процесса восстановления. Оказалось, что с повышением концентрации раствора соли растет давление водорода, минимально необходимое для начала выделения металла, и даже для очень разбавленных растворов существует предельное давление, ниже которого выделение металла не происходит. Н. Н. Бекетову удалось выделить из разбавленных растворов ртуть, золото и медь. Кроме того, он предсказал возможность выделения из растворов всех металлов, занимающих в «восстанавливающем ряду» место после водорода (т. е. медь, ртуть, серебро, золото, платиновые металлы).

В разработке конкретных условий осаждения отдельных металлов из растворов их солей при повышенных температурах и давлениях большая заслуга принадлежит В. В. Ипатьеву. При определенных условиях ему удалось осадить металлы, занимающие по отношению к водороду в ряду напряжений самые различные места (как до водорода, так и после него): медь, никель, кобальт, свинец, висмут, мышьяк, сурьма, олово, платина, иридий, ртуть. Объяснение этого явления было сделано В. В. Ипатьевым на примере осаждения металлов пятой группы периодической системы (мышьяк, сурьма, висмут) [2]. Применив уравнения электродных потенциалов Нернста, он доказал, что, варьируя концентрацию раствора и давление водо-

рода, можно менять положение металла в ряду напряжений, создавая тем самым благоприятные условия для его осаждения (или растворения). В. В. Ипатьев исследовал также важные кинетические закономерности процесса осаждения, на основе которых были объяснены неудачные попытки ряда исследователей осадить некоторые металлы при обычных условиях. Хотя в отдельных случаях расхождение экспериментальных данных с расчетными было довольно значительным, механизм процесса осаждения, предложенный В. В. Ипатьевым, позволяет в ряде случаев составить правильное представление о характере происходящих явлений. Сущность процесса осаждения металлов из растворов их солей водородом, по данным В. В. Ипатьева, сводится к следующему.

Вытеснение металла из растворов соли

$$Me^{m+} + \frac{m}{2}H_2 \rightleftarrows Me^{\circ} + mH^+ \qquad (142)$$

успешно протекает лишь в том случае, если потенциал водорода электроотрицательнее потенциала ионов металла относительно электрода из этого металла, т. е.

$$\varphi_H < \varphi_{Me}.$$

В момент равновесия наступает равенство потенциалов

$$\varphi_H = \varphi_{Me}$$

и процесс осаждения прекращается.

Равновесный потенциал водорода определяется уравнением

$$\varphi_H = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}, \qquad (143)$$

где a_{H^+} — активность водородных ионов, *г-ион/л*;

p_{H_2} — парциальное давление водорода, *ат*.

После несложных преобразований получаем

$$\varphi_H = \frac{-2{,}303RT}{F}(pH + {}^1/_2\lg p_{H_2}). \qquad (144)$$

Таким образом, изменение величины pH — наиболее действенный и практически доступный фактор регулирования потенциала водорода в водных растворах. Изменение pH на единицу равносильно в этом отношении изменению давления водорода в 100 раз.

Равновесный потенциал металлического электрода в растворе его соли выражается уравнением

$$\varphi_{Me} = \varphi^{\circ}_{Me} + \frac{2{,}303RT}{mF}\lg a_{Me}, \qquad (145)$$

где m — валентность металла;

a_{Me} — активность Me^{m+}, *г-ион/л*.

Соотношение между полнотой восстановления металла и величиной pH конечного раствора можно определить из условий равновесия реакции восстановления, когда потенциалы металлического и водородного электрода становятся равными: $\varphi_{Me} = \varphi_H$. Тогда равновесная концентрация металла в растворе определится следующим уравнением:

$$\lg a_{Me} = -mpH - \frac{m}{2}\lg p_{H_2} - \frac{\varphi^{\circ}_{Me}mF}{2{,}303RT}. \qquad (146)$$

Результаты расчетов для ряда металлов, выполненные Г. Н. Доброхотовым [3] по этому уравнению, показаны на рис. 114. Легко

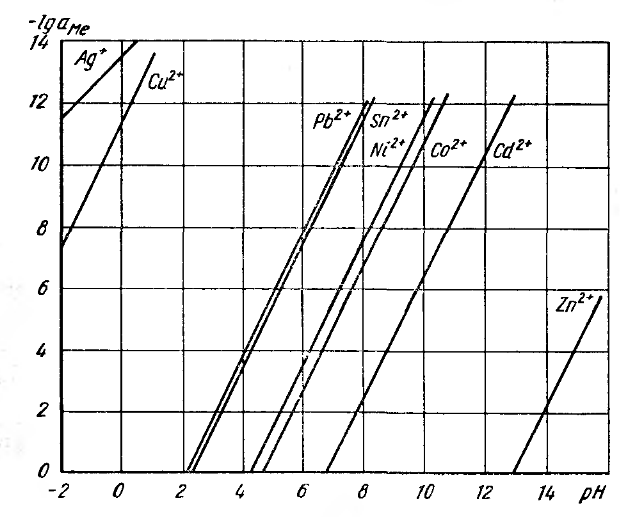


Рис. 114. Зависимость равновесной активности металла от pH при восстановлении водородом при 25° С и $p_{H_2} = 0{,}1$ *Мн/м²* (1 *ат*)

видеть, что практически полное восстановление электроположительных металлов возможно даже из весьма кислых растворов. В случае восстановления металлов с умеренными значениями стандартных потенциалов для полного выделения металла из раствора необходимо поддерживать величины pH в определенных пределах, непрерывно нейтрализуя регенерируемую кислоту. Для восстановления некоторых металлов (например, цинка) необходима сильно щелочная среда, достижение которой ограничено условиями гидратообразования. Поэтому процесс восстановления таких металлов реализовать практически невозможно.

Таким образом, термодинамические расчеты показывают, что глубокое восстановление металла водородом из раствора его соли возможно лишь при достаточно низкой величине потенциала водорода. Осуществление реакции восстановления в аммиачных растворах — один из возможных способов снижения потенциала водорода. Повы-

шая pH раствора, добавка аммиака способствует уменьшению равновесного потенциала водорода, что благоприятствует более полному восстановлению металла.

Величины pH аммиачных растворов, поступающих на восстановление, могут быть различны. Если пренебречь индивидуальными свойствами аммиакатов и взять за основу расчета свойства буферных систем, составленных только из гидроокиси аммония и соответствующей аммонийной соли, то величину pH сульфатных растворов можно определить из соотношения

$$\mathrm{pH} = pK_в - pK_0 - \lg 2\gamma_{\pm} m_{(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{SO_4}} + \lg m_{\mathrm{NH_4OH}}, \qquad (147)$$

где при температуре 25° С

$$pK_0 = -\lg \frac{a_{\mathrm{NH_4^+}} a_{\mathrm{OH^-}}}{a_{\mathrm{NH_4OH}}} = 4{,}75;$$

$$pK_в = -\lg \frac{a_{\mathrm{H^+}} \cdot a_{\mathrm{OH^-}}}{a_{\mathrm{H_2O}}} = 13{,}9;$$

$$m_{(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{SO_4}} = 1 \text{ моль}/1000 \text{ г } \mathrm{H_2O};$$

$$\gamma_{\pm} = 0{,}16.$$

Тогда $\mathrm{pH} = 9{,}65 + \lg m_{\mathrm{NH_4OH}}$ и $\varphi_{\mathrm{H}} = -0{,}570 - 0{,}0591 \lg m_{\mathrm{NH_4OH}} - 0{,}0296 \lg p_{\mathrm{H_2}}$.

Однако аммиак — довольно сильный комплексообразователь. Поэтому в аммиачных растворах одновременно находятся в равновесии комплексные ионы типа $Me(\mathrm{NH_3})_n^{m+}$ с различным числом n молекул аммиака ($n = 1$—6), прочность которых характеризуется константой нестойкости K_n:

$$K_n = \frac{a_{Me} \cdot a^n_{\mathrm{NH_3}}}{a_{Me(\mathrm{NH_3})_n}}.$$

В результате комплексообразования концентрация простых ионов металла Me^{m+} в растворе снижается, что делает потенциал металла более электроотрицательным. Изменение потенциала металла в аммиачном растворе (с активностью $a_{\mathrm{NH_3}} = 1$) при переходе от одного комплекса к другому выражается уравнением

$$\varphi_n - \varphi_{n-1} = \frac{2{,}303RT}{mF} \lg a_{Me(\mathrm{NH_3})_n} = -\frac{2{,}303RT}{mF} pK_n, \qquad (148)$$

где φ_n и φ_{n-1} — потенциалы металла в растворе, содержащем ионы $Me(\mathrm{NH_3})_n^{m+}$ и $Me(\mathrm{NH_3})_{n-1}^{m+}$ соответственно.

Результаты расчетов [3] величин потенциала водорода и потенциалов различных металлов в аммиачных растворах показаны на рис. 115. По данным диаграммы следует, что применение аммиачных растворов значительно увеличивает разность потенциалов металла

и водорода. В случае восстановления никеля и кобальта это обстоятельство создает возможность восстановления этих металлов при технически приемлемых давлениях водорода. Увеличение концентрации аммиака в большинстве случаев ухудшает условия восстановления вследствие образования более сложных комплексов. В аммиачных растворах кобальт благороднее никеля, в то время как в кислых

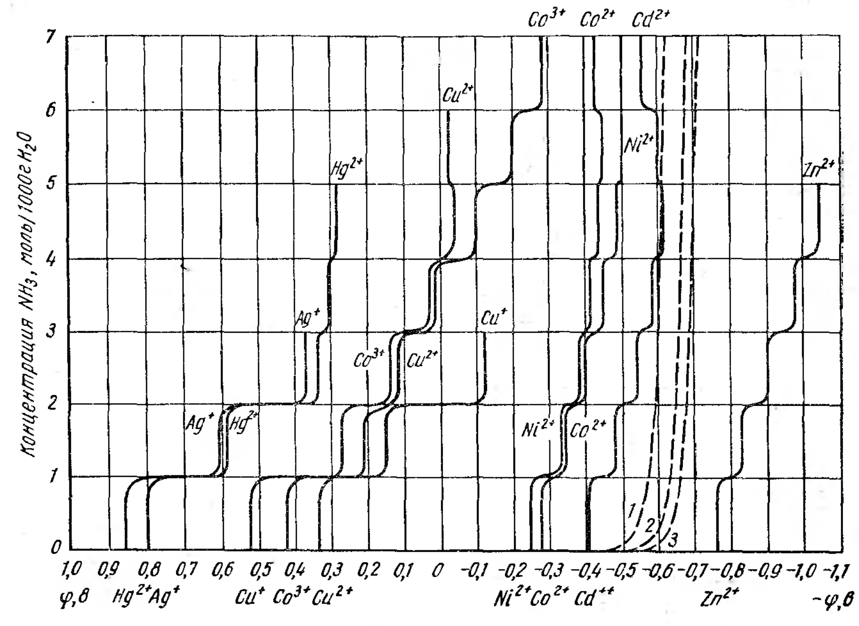


Рис. 115. Влияние концентрации NH_3 на потенциалы металлов и водорода при температур. 25° С и концентрации металлов 1 *моль*/1000 *г* H_2O:
——— потенциалы металлов; — — — — — — потенциал водорода; 1 — $p_{\mathrm{H_2}} = 0{,}1$ *Мн/м²* (1 *ат*); 2 — $p_{\mathrm{H_2}} = 1$ *Мн/м²* (10 *ат*); 3 — $p_{\mathrm{H_2}} = 10$ *Мн/м²* (100 *ат*)

растворах имеет место обратное соотношение. Это объясняется тем, что аммиакаты кобальта имеют меньшую прочность, чем аммиакаты никеля.

Следовательно, выделение никеля из смешанных никелькобальтовых растворов необходимо осуществлять из возможно более бедных аммиаком комплексов, а кобальта — из более богатых.

В термодинамическом отношении процессы восстановления металлов водородом возможны уже при обычных температурах. Однако опытным путем было установлено, что при стандартной или умеренно высокой температуре процесс восстановления протекает медленно. Поэтому практическая реализация процесса требует применения повышенных температур. Термодинамику процесса в этих условиях изучали Шауфельбергер и Рой [4, 5]. Некоторые экспериментальные и расчетные результаты, полученные этими авторами, приведены на рис. 116 и 117. Из этих данных видно, что глубокое

восстановление меди возможно даже в случае применения чрезвычайно кислых растворов. Экспериментально было показано, что медь может быть полностью восстановлена даже из 20%-ного раствора серной кислоты, восстановление же никеля и кобальта возможно лишь из слабокислых растворов. Так, для получения остаточной концентрации этих металлов около 0,01 *моль/л* (~0,6 *г/л*) величина pH должна быть не ниже 3,3 для кобальта и 2,75 для никеля.

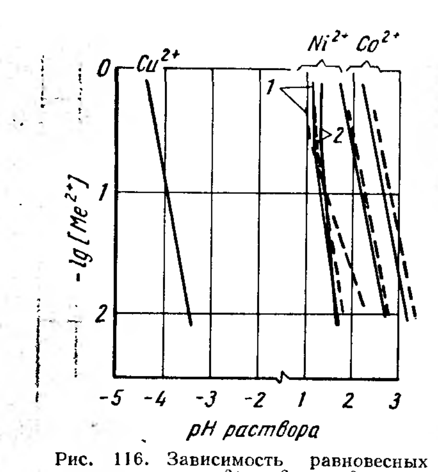


Рис. 116. Зависимость равновесных концентраций Cu^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+} от pH при восстановлении водородом из сернокислых растворов при 200° С и p_{H_2} = 3,4 *Мн/м²* (34 *ат*):

———— расчетные данные;
— — — — экспериментальные данные;
1 — 0,85 *моль/л* $(NH_4)_2SO_4$; *2* — 0,38 *моль/л* $(NH_4)_2SO_4$

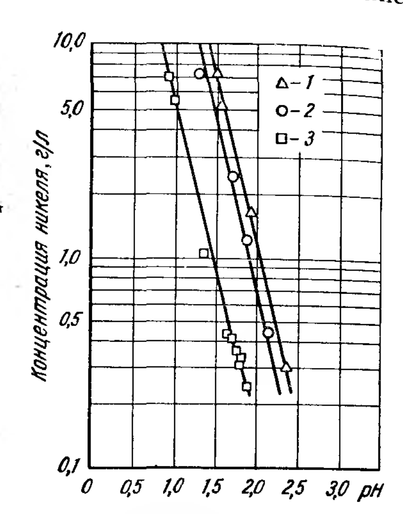


Рис. 117. Зависимость полноты осаждения никеля водородом от температуры и pH раствора при p_{H_2} = 3,4 *Мн/м²* (34 *ат*) и концентрации 112 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$:

1 — 189° С; *2* — 204° С; *3* — 232° С

Процессы восстановления металлов водородом могут осложняться гидролизом аммиакатов, усиливающимся с повышением температуры. Это приводит к образованию гидратного осадка и загрязнению им металлического продукта:

$$Me\,(NH_3)_n\,SO_4 + nH_2O \rightleftarrows Me\,(OH)_2 + \\ + (n-2)\,NH_4OH + (NH_4)_2\,SO_4. \quad (149)$$

Образование гидратов может быть предотвращено введением избытка аммиака или аммонийной соли. Однако вследствие летучести аммиака повышение его концентрации заставляет снижать парциальное давление водорода в автоклаве (при постоянном общем давлении). Поэтому более рациональный вариант — введение избытка сульфата аммония.

По устойчивости к гидролизу аммиакаты различных металлов существенно отличаются друг от друга. С помощью потенциометрического титрования нейтральных солей растворами аммиака было показано [3], что если при отсутствии сульфата аммония добавление

аммиака приводит к образованию гидратного осадка, растворяющегося лишь в большом избытке гидроокиси аммония, то добавка соли повышает величину pH осаждения гидроокиси и снижает величину pH растворов аммиакатов до значений, близких к величинам pH простых буферных систем, образованных гидроокисью и сульфатом аммония. При увеличении концентрации соли до некоторой величины выпадения осадка вообще не происходит даже при большом расходе аммиака. Такая картина имеет место при образовании аммиакатов меди, никеля и кобальта с той лишь разницей, что прозрачные растворы аммиаката меди образуются

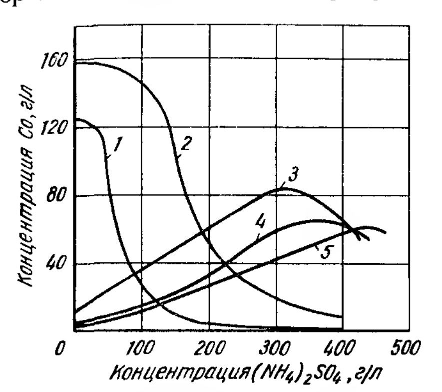


Рис. 118. Растворимость кобальта в зависимости от концентрации сульфата аммония и температуры:

1 — 25° С; *2* — 80° С; *3* — 177° С; *4* — 204° С; *5* — 218° С

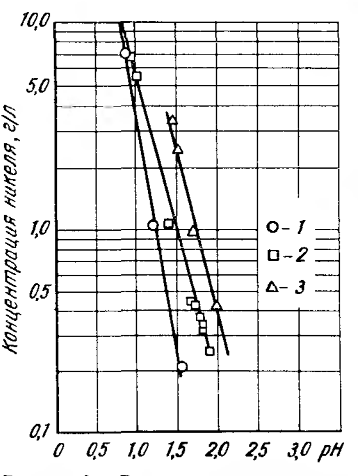


Рис. 119. Влияние концентрации сульфата аммония на полноту осаждения никеля при температуре 232° С и p_{H_2} = 3,4 *Мн/м²* (34 *ат*):

1 — 50 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$; *2* — 112 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$; *3* — 170 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$

при больших добавках соли, чем аммиаката никеля, а растворы аммиаката кобальта занимают промежуточное положение. Таким образом, аммиакаты металлов, гидроокиси которых обладают меньшей растворимостью, требуют большей концентрации сульфата аммония.

Шауфельбергер Ф. А. и Рой Т. К. [4] объясняют положительное влияние сульфата аммония при восстановлении также и тем, что при повышенных температурах введение некоторого количества этой соли значительно повышает растворимость сульфатов никеля и кобальта (рис. 118) из-за образования более растворимых комплексов между ними и сульфатом аммония.

При низких температурах вследствие образования малорастворимых двойных солей типа $NiSO_4\,(NH_4)_2\,SO_4 \cdot 6H_2O$ добавка сульфата аммония оказывает обратный эффект, сильно снижая растворимость сульфатов металлов.

Результаты экспериментального изучения [4] влияния концентрации сульфата аммония на положение равновесия показаны на рис. 116 и 119. Понижение pH, наблюдаемое при уменьшении концентрации сульфата аммония при любой данной равновесной концен-

трации металла, определяется, очевидно, сдвигом равновесия между сульфатом и бисульфатом аммония при охлаждении раствора перед измерением pH.

Большой практический интерес представляет рассмотрение вопроса об оптимальном содержании аммиака и сульфата аммония в растворе, поступающем на восстановление.

Реакция восстановления двухвалентного металла в аммиачном растворе может быть написана в виде следующего общего уравнения:

$$Me^{2+} + 2NH_3 + H_2 = Me + 2NH_4^+. \quad (150)$$

Согласно уравнению константы равновесия этой реакции:

$$K = \frac{[NH_4^+]^2}{[Me^{2+}]\,[NH_3]^2\,p_{H_2}} = \frac{[NH_4^+]^2\,[NH_3]^{n-2}}{K_n\left[Me\left(NH_3\right)_n^{2+}\right]p_{H_2}},$$

наиболее благоприятные условия для протекания реакции создаются при восстановлении непрочных комплексов (константа нестойкости которых сравнительно велика). Наоборот, повышение концентрации аммиака и сульфата аммония оказывает отрицательное влияние. Наилучшие условия восстановления создаются при использовании исходного раствора с молярным соотношением аммиака и металла, равным 2 : 1. В этом случае образующаяся серная кислота нейтрализуется аммиаком с образованием сульфата аммония. При избытке аммиака против этого соотношения последний накапливается в растворе, связывая простые ионы металла в комплексные. В результате более быстро понижается концентрация простых ионов металла по сравнению с понижением общей концентрации металла в растворе. Так, при восстановлении раствора, содержащего 4 *моль* NH_3 на 1 *моль* Co, это соотношение растет в процессе восстановления и достигает величины 22 : 1 при осаждении 90% Co. Это обстоятельство приводит к тому, что равновесие реакции восстановления наступает еще при значительной общей концентрации металла в растворе. С учетом этого фактора, а также условий, препятствующих гидратообразованию, были найдены наиболее рациональные соотношения $2NH_3 : 1\,Ni$ при 2-м. растворе $(NH_4)_2SO_4$ и $3NH_3 : 1Co$ при 0,4-м. растворе $(NH_4)_2SO_4$.

Механизм и кинетика процесса

Многочисленные исследовательские работы показали, что восстановление никеля и кобальта из растворов состоит из трех основных этапов:

1) образование мельчайших зародышей твердой фазы;

2) укрупнение мелких металлических частиц осаждением на их поверхности новых порций металла;

3) образование сравнительно крупных конгломератов в результате срастания двух или более мелких частиц.

При практическом осуществлении процесса некоторые трудности вызывает обычно лишь первый этап. Дело в том, что образование зародышей металлического никеля при восстановлении его из аммиачных растворов протекает чрезвычайно медленно. Однако процесс может быть значительно ускорен, если в раствор, поступающий на восстановление, прибавить некоторое количество порошка металлического никеля. Известно, что металлический никель хорошо адсорбирует водород, причем процесс сорбции отчасти сопровождается диссоциацией водорода на атомы. Эта особенность металлического никеля обусловливает его каталитическую активность во многих реакциях гидрогенизации. При восстановлении никеля из раствора процесс носит автокаталитический характер, так как выделяющийся при этом никель катализирует дальнейшее развитие реакции. Добавка затравки металлического никеля в исходный раствор позволяет, таким образом, устранить медленную стадию образования зародышей.

Установлено, что процесс образования высокодисперсных частиц никеля катализируется в присутствии ионов Fe^{+2}, Cr^{+3}, S^{2-} [6, 7]. Получающиеся таким образом зародыши служат центрами для последующего процесса роста.

Рис. 120. Влияние количества затравки никелевого порошка на изменение коистанты скорости восстановления никеля водородом при температуре 200° С и $p_{H_2} = 0,3$ *Мн/м²* (3 *ат*)

Исследования Шауфельбергера Ф. А. и Роя Т. К. [5], Маккива В. Н., Лина В. К., Кунда В. [7], Г. Н. Доброхотова и Н. И. Онучкиной [8], С. И. Соболя и В. И. Спиридоновой [9, с. 102—114] показали, что процесс восстановления носит ярко выраженный гетерогенный характер и протекает лишь на поверхности зерен металла. Это обстоятельство обусловливает прямую пропорциональность между константой скорости восстановления и поверхностью введенной затравки. Рис. 120 (данные Г. Н. Доброхотова и Н. И. Онучкиной) иллюстрирует это положение.

Как показали опыты, проведенные при высокой интенсивности перемешивания $Re = 18\,000—26\,000$ [8], скорость восстановления никеля в широком диапазоне концентраций, давлений, температур и добавок никелевого порошка определяется кинетическим уравнением реакции первого порядка:

$$k\tau = 2{,}303 \lg \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (151)$$

где k — константа скорости реакции, *ч*$^{-1}$;

τ — продолжительность восстановления, *ч*;

C_0 — начальная концентрация никеля;

C_τ — то же через τ *ч*.

С уменьшением интенсивности перемешивания кажущийся порядок реакции снижается, приближаясь к нулю в абсолютно неперемешиваемых системах. Согласно современным представлениям о кине-

тике гетерогенных процессов, этот факт доказывает смещение реакции в диффузионную область.

Зависимость скорости восстановления от парциального давления водорода в значительной степени определяется интенсивностью перемешивания. При недостаточно интенсивном перемешивании скорость процесса ограничивается диффузией водорода в раствор. В этом случае, согласно закону Фика, массоперенос водорода, а следовательно, и скорость всего процесса восстановления пропорцио-

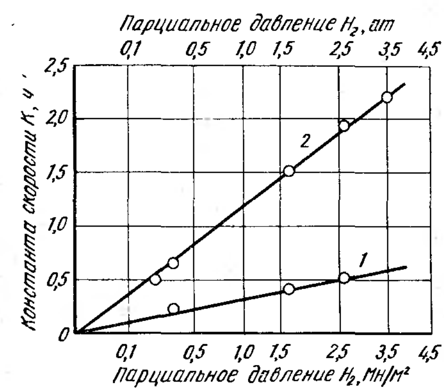


Рис. 121. Зависимость константы скорости восстановления никеля от давления водорода при интенсивном перемешивании:
1 — 175° С; *2* — 200° С

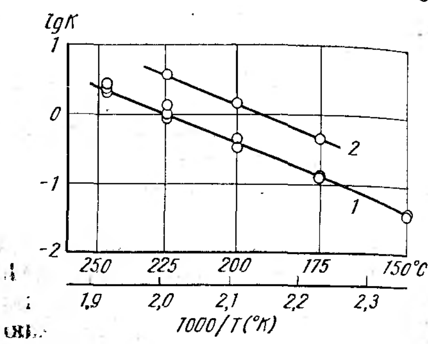


Рис. 122. График Аррениуса для процесса восстановления никеля водородом при интенсивном перемешивании:
1 — без затравки, $p_{H_2}=2,1$ *Мн/м²* (21 *ат*);
2 — с затравкой 50 *г/л*, $p_{H_2}=1,6$ *Мн/м²* (16 *ат*)

нальны парциальному давлению водорода. При контролировании процесса скоростью собственно химической реакции, в которой водород принимает участие в атомарном состоянии, общая скорость процесса пропорциональна парциальному давлению в степени 0,5. Соответственно при протекании процесса в смешанной диффузионно-кинетической области скорость восстановления должна быть пропорциональна давлению водорода в степени от 0,5 до 1. Результаты исследований по восстановлению никеля [7] и кобальта [10] из аммиачных растворов при низкой интенсивности перемешивания наглядно подтверждают это. Скорость процесса в этом случае оказалась пропорциональной парциальному давлению водорода в степени, близкой к 1, что свидетельствует о протекании процесса в области, близкой к диффузионной. Наоборот, эффективное аэрирование раствора смещает процесс восстановления в кинетическую область, о чем свидетельствует прямая пропорциональная зависимость между константой скорости процесса и парциальным давлением водорода в степени 0,5. Подобные зависимости получили Г. Н. Доброхотов и Н. И. Онучкина [8] (рис. 121), Кнаке О., Павлек Ф. и Зюссмут Е. [11] и другие исследователи.

Зависимость скорости восстановления от температуры хорошо выражается уравнением Аррениуса. Однако и в этом случае характер зависимости определяется интенсивностью перемешивания. Так, при

ограниченном аэрировании раствора повышение температуры может смещать протекание процесса из кинетической области в диффузионную. Подобное явление наблюдалось в уже упомянутой ранее работе Маккива В. Н., Лина В. К. и Кунда В. [7]. В температурном интервале 177—204° С энергия активации была определена ими равной 24 *кдж/моль* (5700 *кал/моль*), а при температуре в пределах 149—177° С — равной 57,5 *кдж/моль* (13 700 *кал/моль*). Интенсивное аэрирование раствора способствует протеканию процесса в кинетической области в широком диапазоне температур, как это и наблюдалось в работах Г. Н. Доброхотова и Н. И. Онучкиной [8]. Данные этой работы (рис. 122) показали, что энергия активации процесса восстановления равна 74,2 *кдж/моль* (17 700 *кал/моль*), а скорость процесса, согласно теории абсолютных скоростей химических реакций, может быть определена следующим кинетическим уравнением:

$$-\frac{dC_{Ni^{2+}}}{d\tau} = K^x C_{Ni^{2+}} \cdot p_{H_2}^{0,5} e^{-\frac{E}{RT}} S, \qquad (152)$$

где S — поверхность осаждения никеля, *м²*;
E — 74,2 *кдж/моль* (17 700 *кал/моль*);
K^x — абсолютная константа скорости восстановления; $ч^{-1} \cdot ат^{-0,5} \cdot м^{-2}$.

Проинтегрировав это уравнение, получим

$$\tau = \frac{10^{\frac{3871}{T}}}{K^x p_{H_2}^{0,5} S} \cdot \ln \frac{C_0}{C_\tau}. \qquad (153)$$

Объединив последнее уравнение с уравнением (151), определим абсолютную константу скорости восстановления:

$$K^x = \frac{k \cdot 10^{\frac{3871}{T}}}{p_{H_2}^{0,5} S}. \qquad (154)$$

По данным опытов, $K^x = 148,5 \cdot 10^3$. Тогда продолжительность осаждения никеля при протекании процесса в кинетической области определяется уравнением

$$\tau = \frac{10^{\frac{3871}{T} - 7,809}}{p_{H_2}^{0,5} S} \cdot \lg \frac{C_0}{C_\tau}. \qquad (155)$$

Согласно современной теории, механизм восстановления никеля можно представить в виде следующих последовательных стадий:

1) растворение газообразного водорода в водной среде (быстрая);
2) активированная адсорбция водорода металлическим никелем (быстрая);
3) реакция восстановления на поверхности металлического никеля (медленная);
4) отвод продуктов реакции в общую массу раствора (быстрая).

16*

Исследование процесса осаждения меди из аммиачных растворов [9] показало, что при интенсивном перемешивании раствора, газа и твердой фазы, когда диффузия газа в жидкость не тормозит химических реакций, восстановление меди протекает по следующим двум реакциям:

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + Cu \rightleftarrows 2\,Cu(NH_3)_2^{+}; \qquad (156)$$

$$Cu(NH_3)_2^{+} + {}^1/_2H_2 = Cu + NH_3 + NH_4^{+}. \qquad (157)$$

Скорость последней реакции (157) не зависит от концентрации $Cu(NH_3)_2^{+}$ и определяется кинетическим уравнением нулевого порядка:

$$-\frac{d\left[Cu(NH_3)_2^{+}\right]}{d\tau} = \text{const.}$$

Прямолинейная зависимость скорости восстановления меди от парциального давления водорода в степени 0,5 объясняется тем, что в кинетически определяющей стадии водород принимает участие в атомарном состоянии:

$$H_2\,(г.) \rightleftarrows H_2\,(р.);$$

$$H_2\,(р.) \rightleftarrows H_{2\,адс};$$

$$H_{2\,адс} \rightleftarrows 2H_{адс};$$

$$Cu(NH_3)_{2\,адс}^{+} + H_{адс} \rightleftarrows Cu^0 + NH_4^{+} + NH_3.$$

Этот механизм предполагает протекание реакции (157) не в растворе, а на твердой поверхности и объясняет прямую зависимость между скоростью процесса и количеством металлической меди, находящейся в растворе. Энергия активации процесса равна 35,7 *кдж/моль* (8530 *кал/моль*), что характерно для гетерогенных реакций, протекающих между твердой и жидкой фазой.

Из этих соображений можно заключить, что металлическая медь, находящаяся в растворе, при восстановлении ионов меди водородом является катализатором этого процесса, несмотря на то что в известных реакциях гидрирования под давлением каталитическое действие меди выражено очень слабо.

Выше указывалось, что практически полное восстановление меди водородом возможно даже из весьма кислых растворов. Изучение кинетики этого процесса [5] показало важную особенность его, заключающуюся в способности солей двухвалентной меди гомогенно реагировать с водородом в растворе, благодаря чему присутствие катализатора для возбуждения реакции является излишним. Интересно отметить, что легкое образование центров кристаллизации наблюдается также и при восстановлении никеля и кобальта в кислых растворах, хотя в этом случае вопрос осложняется из-за термодинамической невозможности количественного осаждения этих металлов.

Селективное восстановление никеля и кобальта

Возможность селективного восстановления никеля и кобальта представляет большой практический интерес. Термодинамические расчеты показывают, что в кислой среде восстановление никеля должно идти в первую очередь, а в аммиачных растворах кобальт должен восстанавливаться раньше никеля.

Результаты экспериментальных определений [4] равновесных концентраций никеля и кобальта при 189° С, $p_{H_2} = 3{,}4$ *Мн/м²* (34 *ат*) и концентрации 112 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ в зависимости от pH раствора показаны на рис. 123. Рассмотрим переработку раствора от выщелачивания, содержащего 50 *г/л* Ni и 10 *г/л* Co. Для сохранения всего кобальта в растворе величина pH должна составлять ~2,5. Этой величине pH соответствует равновесная концентрация никеля ~0,2 *г/л*. Таким образом, около 99,6% Ni может быть осаждено в виде металлического порошка без заметного осаждения кобальта. В фильтрате после восстановления никеля отношение Co : Ni составит 50 : 1. Это же соотношение будет иметь место в металлическом продукте, который может быть получен из раствора от восстановления никеля. Экспериментальные результаты показали, что для получения никеля, содержащего около 0,3% Co, из того же исходного раствора при других температурах и парциальных давлениях водорода необходимо поддерживать конечное соотношение Co : Ni в пределах (50 ÷ 70) : 1.

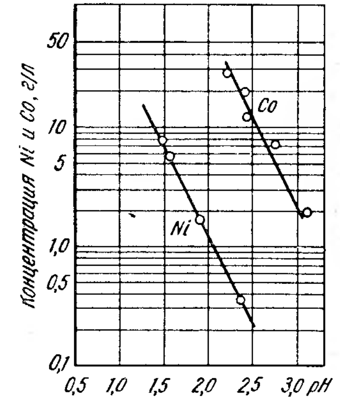


Рис. 123. Зависимость равновесных концентраций никеля и кобальта при восстановлении водородом от pH раствора

Некоторые примеры селективного восстановления никеля из смешанных никель-кобальтовых растворов приведены в табл. 45, из которой видно, что начиная с соотношения Ni : Co ≈ 10 : 1 можно получать никель в виде металла, соотношение Ni : Co в котором составляет (350÷700) : 1. Загрязняют металл некоторые сульфаты, практически нерастворимые при температуре восстановления. Это делает необходимым контроль состава растворов по содержанию в них сульфатов кальция, алюминия и железа. При концентрации каждого из этих металлов не более 0,05 *г/л* содержание серы в металлическом порошке не превышает 0,001%.

Непосредственное восстановление кобальта из фильтратов от осаждения никеля не позволяет получить качественный порошок металлического кобальта. В связи с этим фильтраты должны быть подвергнуты более глубокой очистке от никеля при более высоком pH. Однако эта операция должна сопровождаться одновременным осаждением значительного количества кобальта (см. рис. 123). Благодаря более медленному протеканию процесса восстановления

Таблица 45

Результаты селективного восстановления никеля
[при p_{H_2} = 3,4 *Мн/м²* (34 *ат*) и времени восстановления 1 *ч*]

Состав раствора			Условия восстановления		Состав продуктов			
					никелевый порошок			фильтрат
Ni г/л	Co г/л	Ni : Co	температура, °C	конечный pH	Ni, %	Co, %	Ni : Co	Co : Ni
5,2	23,4	0,22	177	2,5	98,8	0,93	106	26 : 1
44,9	5,46	8,2	204	2,1	99,5	0,47	212	30 : 1
48,9	5,33	9,2	189	2,35	99,2	0,23	431	13 : 1
40,0	4,20	9,5	204	2,0	99,5	0,32	311	10 : 1
50,9	4,96	10,2	204	1,9	99,4	0,13	765	10 : 1

кобальта по сравнению с восстановлением никеля практически достижимая степень разделения металлов в этой операции оказывается выше той, которая следует по равновесным данным. Так, в серии опытов, проведенных при 175° C, давлении водорода 4,1 *Мн/м²* (41 *ат*) и затравке никеля 100 *г/л* были получены растворы, содержащие 0,1—0,2 *г/л* Ni и около 35 *г/л* Co, что обеспечило в дальнейшем получение кобальта с соотношением Co : Ni = (150÷600) : 1. В ходе процесса целесообразно поддерживать pH на более высоком уровне (до 4,5) и понижать к концу восстановления до 3,5. Соотношение Ni : Co в промежуточном продукте при этом составляет (1÷2) : 1.

Несколько примеров селективного восстановления металлов из растворов с высоким соотношением Co : Ni дано в табл. 46, по данным которой видно, что глубокая очистка раствора от никеля может быть получена в некоторых случаях без выделения промежуточного продукта.

Практика осаждения никеля и кобальта водородом

Процесс автоклавного восстановления металлов водородом из аммиачных растворов освоен в промышленном масштабе и в настоящее время довольно широко применяется на ряде заводов США и Канады. Основное преимущество этого процесса — его высокая интенсивность, позволяющая резко сократить необходимые производственные площади. Так, при годовой производительности цеха восстановления никеля 8—9 тыс. *т* объем зданий цеха, приходящийся на выпуск 1 *т* металлического никеля в сутки, составляет около 40 *м³*, тогда как в современных цехах электролиза никеля эта величина в 25—30 раз больше [13].

Наиболее крупным предприятием, освоившим этот процесс, является завод фирмы «Шерритт Гордон Майнс» в г. Форт Саскачеван (Канада) [14]. Процесс восстановления осуществляется в виде периодических циклов. Каждый цикл состоит из ряда последовательных операций: 1) загрузка аммиачного раствора в автоклав и осаждение водородом тонкого дисперсного порошка никеля, являющегося катализатором при последующих операциях восстановления; для облегчения образования центров кристаллизации в раствор вводится сульфат закиси железа; 2) отстаивание образовавшегося тонкого никелевого порошка и декантация маточного раствора; 3) загрузка в автоклав новой порции раствора; 4) восстановление никеля водородом и декантация маточного раствора. Последние две операции повторяются несколько раз, пока частицы никелевого порошка не достигнут желаемого размера (30—200 *мкм*). Восстановление проводится при температуре 177—204° C и общем давлении 1,75—3,5 *Мн/м²* (17,5—35 *ат*) в четырех параллельно работающих горизонтальных стальных автоклавах диаметром 1,8 *м* и длиной 7,6 *м*.

После накопления в автоклаве порошка нужной крупности пульпу выпускают в коничеcкий чан-отстойник, оттуда — в классификатор и далее на вакуум-фильтр. Частицы, размер которых ниже кондиции, возвращаются в автоклав. Остальная масса порошка промывается и поступает в барабанную сушилку и далее на брикетирование и спекание брикетов в электропечи. Часть продукции выдается заводом в виде никелевого порошка.

За один цикл работы автоклава получается 20—25 *т* никелевого порошка при нормальной продолжительности

Таблица 46

Примеры разделения никеля и кобальта при восстановлении водородом

Соотношение Ni : Co в исходном растворе	Число стадий восстановления	I ступень восстановления (чистый никель)				II ступень восстановления (никель + кобальт)				III ступень восстановления (чистый кобальт)	
		соотношение Ni : Co в никеле	извлечение Ni %	состав фильтрата г/л		извлечение, %		состав фильтрата г/л		извлечение Co %	соотношение Co : Ni
				Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co		
1 : 1	2	100 : 1	До 99	0,3—0,5	35	—	—	—	—	98	100 : 1
1 : 1	3	200—400 : 1	» 94	1—4	35	3—12	5—10	0,1	32	До 95	200—400 : 1
1 : 5	3	150—400 : 1	75	3—5	58	25—40	10—15	0,1—0,3	50	90	150—500 : 1
1 : 20	2	—	—	—	—	90	15	0,2—0,4	56	90	150—300 : 1

цикла 70—80 *ч*. Около 2% никелевого порошка осаждается на стенках автоклава, вызывая его зарастание. Во избежание этого периодически производится растворение этого осадка в растворе сульфата аммония при температуре 93° С, общем давлении 1,4 *Мн/м²* (14 *ат*)

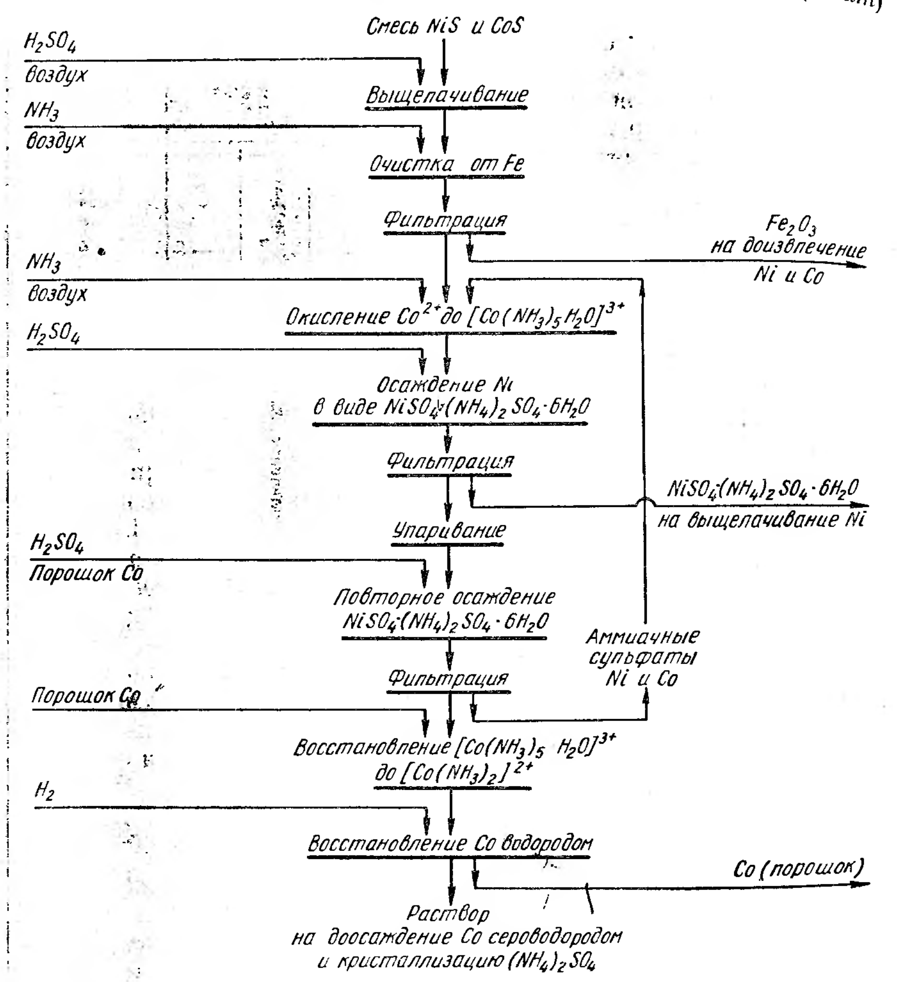


Рис. 124. Технологическая схема получения кобальта на заводе в Форт Саскачеван

и парциальном давлении кислорода 0,21 *Мн/м²* (2,1 *ат*). В полученном растворе для достижения нужной концентрации по никелю растворяют некоторое количество готового никелевого порошка при тех же условиях, после чего раствор используют как оборотный в операции получения затравки.

Раствор после осаждения никеля поступает в трехкамерный горизонтальный автоклав диаметром 1,8 *м* и длиной 5,5 *м*, где обрабатывается сероводородом при температуре 68° С и давлении 35 *кн/м²*

(0,35 *ат*). Получение сероводорода производится на специальной установке гидрированием жидкой серы при температуре 454° С водородом под давлением 0,52 *Мн/м²* (5,2 *ат*). Полученная смесь сульфидов содержит остаток никеля и почти весь кобальт. Схема [14] переработки этого продукта с целью получения чистого металлического кобальта приведена на рис. 124.

Рассмотрим более подробно операции этой схемы.

Выщелачивание. Сульфидный кек, содержащий около 40% Ni + + Co (приблизительно в равных количествах), репульпируется водой и непрерывно поступает в горизонтальный многокамерный автоклав, где обрабатывается в течение 2—3 *ч* при температуре 121° С и общем давлении 0,7 *Мн/м²* (7 *ат*). Концентрированная серная кислота подается в первую камеру автоклава в количестве, необходимом для получения раствора на выходе из автоклава с pH $\approx$ 1,5—2,5. Каждое отделение автоклава снабжено мешалкой, устройством для подачи воздуха и змеевиком для подогрева (или охлаждения) пульпы. Части автоклава, соприкасающиеся с раствором, выполнены из нержавеющей стали 316.

Очистка раствора от железа. Раствор после выщелачивания содержит 70—80 *г/л* (Ni + Co) и 0,5—2,0 *г/л* Fe в виде сульфатов закиси и окиси. Очистка от железа производится при атмосферном давлении и температуре 82° С нейтрализацией кислоты аммиаком до pH $\approx$ 5,1 с одновременным окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} кислородом воздуха. Осадок гидроокиси железа — оборотный продукт.

Окисление двухвалентного кобальта до трехвалентного. Поступающий на эту операцию раствор содержит около 35 *г/л* Ni, 35 *г/л* Co, 0,02 *г/л* Fe и 83 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$. Операция проводится в горизонтальном автоклаве из нержавеющей стали с несколькими камерами. Каждая камера автоклава снабжена мешалкой, змеевиковым теплообменником для подогрева или охлаждения раствора и устройством для подвода воздуха. Процесс протекает непрерывно при температуре 71° С и общем давлении 0,7 *Мн/м²* (7 *ат*). Аммиак непрерывно подается в первую камеру автоклава из расчета поддержания молярного соотношения NH_3 к (Ni + Co) равным 5,5. Химизм процесса выражается следующей реакцией:

$$2CoSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 8NH_3 + {}^1/_2O_2 + H_2O \rightarrow \rightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]_2(SO_4)_3. \quad (158)$$

При нормальном течении процесса в растворе после окисления концентрация неокислившегося двухвалентного кобальта составляет 2—3 *г/л*.

Осаждение никеля в результате обработки раствора серной кислотой. Этот процесс [15] основан на хорошо известном факте различия констант нестойкости аммиакатов двухвалентного никеля и трехвалентного кобальта. Известно, что аммиакаты трехвалентного кобальта разлагаются при значительно более низких значениях pH, чем аммиакаты двухвалентного кобальта и никеля. После операции

окисления кобальта раствор, содержащий около 32 *г/л* Co, 32 *г/л* Ni, 50—60 *г/л* свободного аммиака и 50 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$, непрерывно поступает в специальный чан, куда при интенсивном перемешивании и охлаждении одновремённо подается концентрированная серная кислота. Верхний слив этого чана поступает в другой, где pH раствора поддерживается около 2,6 и температура понижается до 32° С. Химизм процесса выражается уравнением

$$Ni(NH_3)_n SO_4 + {}^{n}/_{2}H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow NiSO_4(NH_4)_2 \cdot$$
$$\cdot SO_4 \cdot 6H_2O + ({}^{n}/_{2} - 1)(NH_4)_2SO_4. \quad (159)$$

Осадок $NiSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, содержащий около 14,5% Ni и 2% Co, отделяется на вакуум-фильтре и после растворения в водном растворе аммиака возвращается в основной процесс. Фильтрат с содержанием 0,5—1,0 *г/л* Ni и 30 *г/л* Co концентрируют упариванием до содержания 45 *г/л* кобальта, 450 *г/л* сульфата аммония. Далее к раствору добавляют немного кобальтового порошка (2 *г/л*). При этом часть кобальта восстанавливается до двухвалентного и pH раствора повышается в соответствии с протекающей реакцией

$$[Co(NH_3)_5H_2O]_2(SO_4)_3 + Co \rightarrow 3Co(NH_3)_2SO_4 + 4NH_3 +$$
$$+ 2H_2O. \quad (160)$$

Присутствие некоторого количества двухвалентного кобальта и соответствующее соосаждение его позволяют удалить никель до желаемой степени при повторной обработке раствора серной кислотой. Эта обработка производится при pH раствора около 2,5 и температуре не выше 32° С. Осадок, содержащий 12,2% Co, 2,8% Ni и 50% $(NH_4)_2SO_4$, возвращается в операцию окисления кобальта. Фильтрат после удаления никеля содержит 44 *г/л* Co; 0,03 *г/л* Ni и 400 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$.

Восстановление трехвалентного кобальта в двухвалентный. Необходимость этой операции обусловливается склонностью солей трехвалентного кобальта к гидролизу при повышенных температурах. Кроме того, избыток аммиака в трехвалентном аммиачном комплексе значительно понижает скорость процесса восстановления. Операция осуществляется при атмосферном давлении в присутствии порошка металлического кобальта. Выделяющийся при этом аммиак (см. реакцию выше) частично нейтрализуется серной кислотой из расчета получения раствора с молярным соотношением $NH_3 : Co$, равным 2,6.

Восстановление кобальта. Раствор, поступающий на восстановление, содержит около 55 *г/л* Co, 0,04 *г/л* Ni, 42 *г/л* свободного аммиака и 380 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$. Восстановление производится в горизонтальном однокамерном автоклаве с механическим перемешиванием при температуре 177° С и парциальном давлении водорода 2,1 *Мн/м²* (21 *ат*). Процесс осуществляется периодически; порядок операций такой же, как при восстановлении никеля. В качестве катализатора для интенсификации образования центров кристаллизации используется смесь цианида и сульфида натрия (2,8 *г/л* NaCN и 0,2 *г/л* Na_2S). Осадок металлического кобальта, образующийся на стенках автоклава, растворяют при температуре 82° С и общем давлении 0,7 *Мн/м²* (7 *ат*) в растворе аммиака (30 *г/л*) и сульфата аммония (350 *г/л*) с использованием в качестве окислителя сжатого воздуха. Раствор после этой операции содержит часть кобальта в виде трехвалентного и поэтому его направляют в операцию восстановления Co^{3+} до Co^{2+}. Осаждение кобальта на стенках автоклава удается несколько уменьшить введением в раствор, поступающий на восстановление, небольшого количества аммиачной соли полиакриловой кислоты. Раствор после осаждения кобальта, содержащий 2—3 *г/л* Co и около 500 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$, совместно с раствором от осаждения никеля направляют на обработку сероводородом для извлечения остатков металлов.

Полученный кобальтовый порошок промывают водой, сушат в сушильной печи кипящего слоя (в атмосфере инертного газа) и пакуют в герметичную тару или брикетируют и спекают так же, как и никелевый порошок.

Химический анализ кобальтового порошка завода Форт Саскачеван приведен ниже, %:

Co+Ni	99,9	Fe	0,01
В том числе:		S	0,03
Ni	0,12	C	0,05
Cu	0,06		

Такая схема получения металлического кобальта применяется на заводе с 1956 г. Несколько раньше на заводе была испытана и реализована аналогичная схема, отличающаяся лишь операцией очистки раствора от никеля. По этой схеме (рис. 125) доосаждение никеля производилось водородом в автоклаве при температуре 177° С и общем давлении 3,5 *Мн/м²* (35 *ат*). Регулированием подачи аммиака в автоклав удавалось получать растворы с молярным отношением кобальта к никелю порядка 1000, т. е. значительно более высоким, чем следует по условиям равновесия (см. рис. 123). В получаемом продукте содержание кобальта колебалось от 10 до 18%. Порошок такого состава можно использовать как оборотный или конечный продукт завода.

Качество металлического кобальта, получаемого по этой схеме, несколько хуже (99,3% Co, 0,39% Ni, 0,03% Fe, 0,02% S), чем по схеме, применяемой в настоящее время.

На заводе Порт Никель (США) [14, 16] по проекту предусматривалось производить осаждение никеля водородом из раствора (50 *г/л* Ni и 5 *г/л* Co) в шести горизонтальных автоклавах диаметром 2,7 *м* и длиной около 9 *м*. Раствор после восстановления никеля упаривают для последующей кристаллизации смеси недовосстановленных сульфатов никеля, кобальта, аммония, цинка. Маточный раствор подвергают вторичной очистке, а кристаллы сульфатных солей растворяют в аммиачном растворе для извлечения кобальта. Очистка от никеля производится осаждением его в виде

$NiSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Для осаждения кобальта водородом были предусмотрены два автоклава диаметром 2,7 *м* и длиной около 3 *м*. Параметры процессов восстановления никеля и кобальта такие же, как на заводе Форт Саскачеван. Отличительная черта завода — выпуск готовой продукции в виде чистых порошков, не уступающих по качеству металлам, получаемым электролизом.

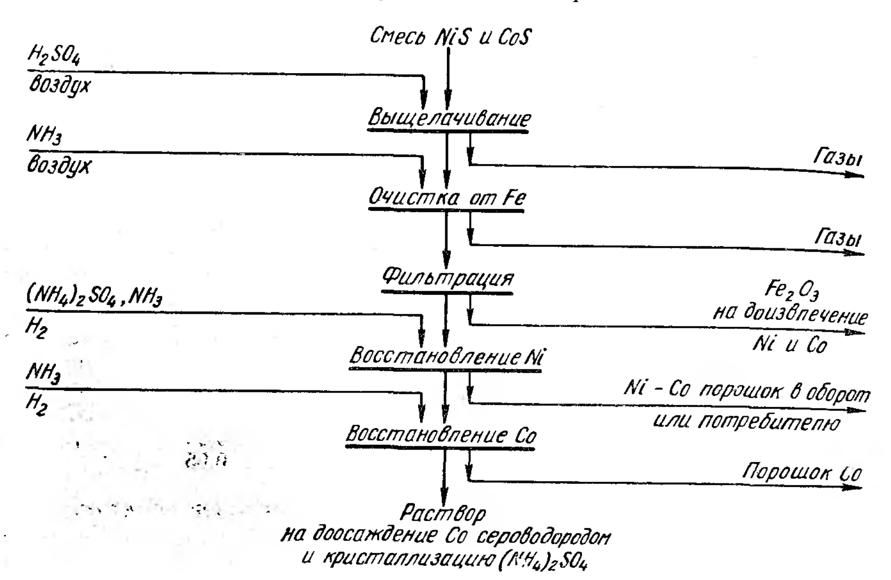


Рис. 125. Технологическая схема получения кобальта с очисткой от никеля осаждением его водородом

Химический анализ металлических порошков завода Порт Никель приведен ниже, %:

	Ni+Co	Ni	Co	Cu	Fe	S	Si	Cr	C
Никелевый порошок	99,97	—	—	До 0,01	0,01—0,02	Сл.	Сл.	—	Сл.
Кобальтовый порошок	99,9	0,2	99,7	0,01	0,01—0,04	0,02	—	0,02	—

На заводе фирмы «Нейшенел Лед Ко» (США) [14, 17] кислый раствор после выщелачивания непрерывно подается в автоклав, где при температуре 163° С и общем давлении 4,4 *Мн/м²* (44 *ат*) производится восстановление металлической меди водородом. Остаток меди удаляется цементацией его железом. Очистка от железа заключается в окислении его до окисного и осаждении в виде гидроокиси нейтрализацией раствора известняком. После упаривания из раствора цементацией кобальтовым порошком удаляют следы меди. Никель осаждают, переводя его в нерастворимый $NiSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ так же, как на заводе в Форт Саскачеван. Металлический кобальт восстанавливают водородом из раствора при температуре 218° С

и общем давлении 4,2 *Мн/м²* (42 *ат*). После растворения $NiSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ раствор направляют на осаждение никеля в условиях, аналогичных восстановлению кобальта.

Завод фирмы «Калера Майнинг Ко» (США)* [14, 18] осуществлял восстановление кобальта в автоклавах емкостью 1,7 *м³* каждый при температуре 190° С и общем давлении 5,1—5,2 *Мн/м²* (51—52 *ат*). Очистку раствора от никеля не производили, поэтому кобальтовый порошок был низкого качества (95,6% Co, 3,9% Ni, 0,03% S, 0,20% Fe, 0,03% As, 0,02% Cu, 0,15% C). Часть продукции завод выдавал в виде качественного электролитного кобальта.

Качество порошков никеля, кобальта и меди

Несколько примеров состава металлических порошков, получаемых при восстановлении из растворов на заводских или укрупненных установках, приведено в табл. 47 [5, 16, 18, 19].

Таблица 47

Химический состав металлических порошков, %

Порошки	№ порошка	Состав, %				
		Cu	Ni	Co	Fe	S
Медные	1	99,7	—	—	—	—
	2	99,948	Нет	Нет	0,007	Нет
Никелевые	3	0,01	99,85	0,1	0,01	0,01
	4	Нет	99,72	0,24	0,025	0,001
	5	0,037	99,74	0,15	0,027	0,015
	6	До 0,01	99,97 (Ni+Co)	—	0,01—0,02	Следы
Кобальтовые	7	Нет	0,15	99,6	0,20	0,02
	8	0,01	0,54	98,49	0,05	0,05
	9	0,02	3,9	95,6	0,20	0,03
	10	0,006	0,12	99,78	0,01	0,03
	11	0,006	0,12	99,78	0,01	0,03

Примечание. Все порошки получены восстановлением водородом, кроме порошка № 2, полученного осаждением окисью углерода. Порошок № 1 получен осаждением из сериокислого раствора на заводе Багдад (США); порошки № 6, 10 — предполагавшаяся продукция завода Порт-Никель; порошок № 9 получали на заводе фирмы «Калера Майнинг» без разделения никеля и кобальта; порошок № 10 — продукция завода Форт Саскачеван; порошки № 1, 5, 6, 8—11 — заводская продукция; остальные — продукция опытных установок.

Загрязнение порошков сульфатной серой — основной и пока еще неустраненный недостаток процесса водородного восстановления. Это явление объясняется заполнением маточным раствором мельчайших пор растущих частиц металла. По мере роста частиц проис-

* Завод работал до середины 1959 г.

ходит постепенная изоляция пор от поверхности, в результате чего при репульпации порошка в воде не происходит удаления всей сульфатной серы. По этой же причине крупные порошки оказываются наиболее загрязненными.

В последнее время был предложен и внедрен способ частичного удаления серы из металлических порошков в результате прокаливания их в токе водорода [1], что позволило существенно улучшить качество готовой продукции.

Восстановление никеля и кобальта из гидроокисей

При восстановлении металлов из растворов их солей водородом получаются сравнительно крупные и недостаточно чистые металлические порошки, которые вполне пригодны для получения многих сплавов и конструкционных сталей, но не могут быть использованы для производства катализаторов или в промышленности твердых сплавов.

В связи с этим было исследовано автоклавное восстановление никеля и кобальта из соответствующих гидроокисей в простых водных пульпах [20]. Оптимальные условия процесса следующие: температура 200—250° С, парциальное давление водорода 2—3 *Мн/м²* (20—30 *ат*), продолжительность восстановления 1,0—1,5 *ч*. Этот способ позволяет получать более тонкие и чистые металлические порошки, так как количество посторонних примесей, например инертных солей, в этом случае невелико, а получающийся металл наследует структуру исходных гидратов. Вследствие диффузии водорода в металл параметры кристаллической решетки увеличиваются, что позволяет применять подобные порошки в качестве катализаторов.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СВИНЦА ВОДОРОДОМ

Как показал С. И. Соболь [9, с. 115—122; 21, с. 132—143], особенность процесса восстановления свинца под давлением водорода заключается в том, что непосредственно из твердых соединений (PbO, $PbCO_3$, $PbSO_4$, PbS) за одну операцию можно получить жидкий металл. С. И. Соболь установил, что восстановление свинца успешно протекает лишь в водных средах с достаточно высокой растворимостью соответствующих соединений свинца ($NaPbO_2$, $CaPbCl_4$, $PbCl_2$). Этому требованию удовлетворяют растворы $NaOH$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$.

При восстановлении карбоната свинца в растворе $CaCl_2$ при температуре 200° С и парциальном давлении водорода 5—5,5 *Мн/м²* (50—55 *ат*) за 11 *ч* в металл переходит 93—99% Pb. Химизм процесса сводится, очевидно, к образованию растворимого соединения $CaPbCl_4$:

$$PbCO_3 + CaCl_2 = PbCl_2 + CaCO_3; \qquad (161)$$

$$PbCl_2 + CaCl_2 = CaPbCl_4, \qquad (162)$$

[1] Франц. пат. № 1348648, 1962.

которое затем восстанавливается водородом:

$$CaPbCl_4 + H_2 = Pb + CaCl_2 + 2HCl. \qquad (163)$$

Образующаяся соляная кислота нейтрализуется карбонатом кальция. Как видно из суммарной реакции

$$PbCO_3 + H_2 = Pb + H_2O + CO_2, \qquad (164)$$

хлористый кальций в процессе восстановления не расходуется.

Химические реакции при восстановлении свинца из сульфата подобны реакциям (161)—(163), но скорость процесса значительно ниже. Так, при температуре 200° С и давлении водорода 4 *Мн/м²* (40 *ат*) 95% Pb восстанавливается лишь за 40 *ч*. Кроме того, для нейтрализации HCl необходимо введение окиси кальция, которая переходит, в конечном счете, в малорастворимый сульфат:

$$PbSO_4 + CaO + H_2 = Pb + CaSO_4 + H_2O. \qquad (165)$$

Восстановление свинца из сульфида протекает еще более медленно, причем в этом случае необходима добавка $ZnCl_2$, без которого процесс не идет. Это явление можно объяснить низкой концентрацией свинца в растворе $CaCl_2$ и значительно более высокой в растворе $ZnCl_2$. Константа равновесия реакции

$$PbS + CaCl_2 = PbCl_2 + CaS$$

при температуре 25° С равна 10^{-29}, в то время как для такой же реакции с $ZnCl_2$ константа равновесия имеет величину $\sim 10^{-2}$.

Однако наиболее благоприятные условия для восстановления свинца создаются при использовании концентрированных растворов едкого натра. Более низкая упругость водяного пара над такими растворами позволяет существенно снизить общее давление в автоклаве, не уменьшая парциального давления водорода, а высокая растворимость соединений свинца в концентрированных растворах имеет следствием высокую скорость восстановления. При взаимодействии твердой фазы, содержащей свинец, с раствором NaOH образуется растворимый плюмбит натрия:

$$PbS + 4NaOH = Na_2PbO_2 + Na_2S + 2H_2O.$$

При восстановлении его водородом

$$Na_2PbO_2 + H_2 = Pb + 2NaOH$$

регенерируется половина едкого натра. Для полной регенерации этого дорогого реагента процесс целесообразно вести в присутствии ZnO. Окись цинка растворяется с образованием цинката:

$$ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O,$$

который при охлаждении отработанного щелочного раствора ниже температуры 150—200° С взаимодействует с Na_2S:

$$Na_2ZnO_2 + Na_2S + 2H_2O \rightleftarrows ZnS + 4NaOH.$$

Таким образом удается регенерировать практически весь едкий натр.

Как видно из суммарной реакции

$$PbS + ZnO + H_2 = Pb + ZnS + H_2O, \quad (166)$$

теоретический расход водорода составляет менее 10 *г* на 1 *кг* восстановленного свинца. Осуществление процесса в 40—50%-ных растворах едкого натра при температуре 330—340° С и общем давлении 15—17 *Мн/м²* (150—170 *ат*) [в том числе $p_{H_2} = 3$ *Мн/м²* (30 *ат*)] занимает не более 10—15 *мин* и позволяет получать жидкий частично рафинированный (от мышьяка, олова, сурьмы) свинец.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ВОДОРОДОМ

В отличие от восстановления никеля, кобальта, меди и свинца восстановление молибдена и вольфрама из их водных растворов не позволяет непосредственно получить металлические порошки. Это объясняется тем, что нерастворимые низшие окислы молибдена и вольфрама выпадают в осадок и делают невозможным дальнейшее восстановление до металла [21, с. 105; 22, 23]:

$$Na_2MoO_4 + H_2 \rightarrow MoO_2 + 2NaOH; \quad (167)$$

$$5Na_2WO_4 + H_2 + 3H_2O \rightarrow Na_2O \cdot 4WO_3 \cdot WO_2 + 8NaOH. \quad (168)$$

Термодинамический анализ и экспериментальные данные показывают, что понижение pH раствора благоприятствует более полному протеканию этих реакций. Это делает необходимым проведение восстановления в кислой среде (pH = 2).

Осаждение вольфрама протекает значительно легче, чем молибдена, и требует менее жестких параметров процесса. Практически полное осаждение вольфрама достигается при температуре 150—200° С и давлении водорода 1—2 *Мн/м²* (10—20 *ат*). Для полного восстановления молибдена необходимо введение затравки (порошок двуокиси молибдена или металлического молибдена) и повышение давления водорода до 4—6 *Мн/м²* (40—60 *ат*).

Существенная разница в условиях осаждения молибдена и вольфрама делает возможным их селективное восстановление из смешанных растворов. Исследования А. Н. Зеликмана и З. М. Ляпиной [23] показали, что при температуре 200° С и давлении водорода 2 *Мн/м²* (20 *ат*) происходит преимущественное восстановление вольфрама (до 99%) при небольшом соосаждении молибдена (5—12%). Восстановление молибдена из маточного раствора требует введения затравки и повышения давления водорода до 6 *Мн/м²* (60 *ат*).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ УРАНА ВОДОРОДОМ

Восстановление урановых соединений водородом до металла возможно только при очень высоких температурах. Поэтому на практике удается осуществить лишь частичное восстановление урана до 4-валентного [24, 25]:

$$UO_2(CO_3)_3^{4-} + H_2 \rightarrow UO_2 + 2HCO_3^- + CO_3^{2-}. \quad (169)$$

Этот процесс может быть использован для осаждения UO_2 из карбонатных растворов, получаемых при содовом выщелачивании урановых руд.

Необходимое условие осаждения урана — присутствие катализатора (никелевого порошка). Последний легко отделяется магнитной сепарацией и может быть использован повторно. Удовлетворительные технологические показатели имеют место при температуре 150° С и давлении водорода 1,3 *Мн/м²* (13 *ат*). Преимущества процесса следующие: высокая скорость, низкий расход реагентов, возможность получать высококачественный продукт при хорошем извлечении урана. Маточный раствор после осаждения пригоден для повторного использования при выщелачивании.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ВОДОРОДОМ

Платиновые металлы

При изучении процесса восстановления платиноидов необходимо учитывать явления комплексообразования и каталитического действия металлов, появляющихся в процессе восстановления. Широкие и систематические исследования в этом направлении были проведены В. В. Ипатьевым и В. Г. Троневым.

Наиболее распространенный металл платиновой группы — палладий — в солянокислых растворах присутствует в виде недиссоциированных молекул H_2PdCl_4, комплексных ионов $PdCl_4^{2-}$ и простых катионов Pd^{2+}:

$$H_2PdCl_4 \rightleftarrows PdCl_2 + 2HCl;$$

$$PdCl_2 \rightleftarrows Pd^{2+} + 2Cl^-;$$

$$H_2PdCl_4 \rightleftarrows PdCl_4^{2-} + 2H^+;$$

$$PdCl_4^{2-} \rightleftarrows Pd^{2+} + 4Cl^-.$$

Поэтому процесс вытеснения палладия водородом может быть представлен обычным уравнением:

$$Pd^{2+} + H_2 \rightarrow Pd + 2H^+. \quad (170)$$

При интенсивном перемешивании кинетика этого процесса [26, 27] подчиняется уравнению скорости автокаталитической реакции. При этом скорость осаждения палладия настолько велика, что полное вытеснение его возможно при обычных температурах и атмосферном давлении водорода.

При вытеснении платины из солянокислого раствора H_2PtCl_6 [28, с. 622] вначале происходит образование промежуточного соединения с низшей валентностью H_2PtCl_4:

$$H_2PtCl_6 + H_2 \rightarrow H_2PtCl_4 + 2HCl. \quad (171)$$

После достижения определенного соотношения концентраций солей четырех- и двухвалентной платины начинается вытеснение металла:

$$H_2PtCl_4 + H_2 \rightarrow Pt + 4HCl. \quad (172)$$

Такую последовательность реакций можно объяснить тем, что потенциал $PtCl_6^{2-}/PtCl_4^{2-}$ значительно выше, чем потенциал Pt^{4+}/Pt и Pt^{2+}/Pt.

Скорость осаждения платины гораздо меньше, чем скорость осаждения палладия, но добавка даже небольшого количества платиновой черни, играющей роль катализатора, во много раз ускоряет процесс и позволяет закончить его за 2—3 *ч*. Наиболее быстро платина осаждается из растворов хлорплатинатов калия и натрия.

Восстановление иридия [28, с. 627] идет в две последовательные стадии:

$$H_2IrCl_6 + {}^1/_2H_2 = H_3IrCl_6; \quad (173)$$

$$H_3IrCl_6 + {}^3/_2H_2 = Ir + 6HCl. \quad (174)$$

При обычных условиях восстановление хлориридатов H_2IrCl_6 идет очень медленно, но повышение температуры до 100° С и давления водорода до 10 *Мн/м²* (100 *ат*) резко ускоряет процесс.

Осаждение родия из солянокислых растворов Na_3RhCl_6 протекает почти так же быстро, как восстановление палладия.

Интересно, что повышение концентрации соляной кислоты снижает скорость осаждения палладия, платины и родия, что, очевидно, связано с подавлением диссоциации соответствующих хлоридных комплексов.

Используя различия в окислительно-восстановительных потенциалах и скоростях осаждения платиновых металлов, В. В. Ипатьев и В. Г. Тронев разработали способы разделения платиноидов из некоторых бинарных смесей [28, 29].

Довольно простой и быстрый способ разделения палладия и платины из раствора $PdCl_2$ и H_2PtCl_6 заключается в поочередном осаждении этих металлов водородом. В первую очередь происходит восстановление наиболее сильного окислителя — H_2PtCl_6. По мере образования H_2PtCl_4 окислительно-восстановительный потенциал смеси снижается до величины потенциала палладия, и с этого момента начинается осаждение палладиевой черни. При давлении водорода 3 *Мн/м²* (30 *ат*) и температуре 25° С полное вытеснение палладия заканчивается через 1 *ч* 40 *мин*. После отделения палладия осаждение платиновой черни не представляет труда, но требует более высокой температуры (50° С) и давления водорода [6 *Мн/м²* (60 *ат*)]. Осадки палладия и особенно платины имеют высокую чистоту.

При разделении палладия и иридия из раствора $PdCl_2$ и Na_2IrCl_6 в первую очередь восстанавливается более сильный окислитель Na_2IrCl_6. После достижения определенного соотношения концентраций Ir^{4+} и Ir^{3+} потенциал смеси снижается, и начинается осаждение палладия. Практически даже при 25° С и атмосферном давлении водорода процесс заканчивается в течение 1 *ч*. Из фильтрата, содержащего ионы Ir^{3+}, вытеснение металлического иридия происходит при более жестких условиях. Осажденные металлы также имеют высокую чистоту.

Разделение родия и иридия из раствора Na_3RhCl_6 и Na_2IrCl_6 происходит аналогичным образом. При температуре 50° С и давлении водорода свыше 3 *Мн/м²* (30 *ат*) полное осаждение родия происходит за 2—3 *ч*. При этом иридий восстанавливается до трехвалентного и нацело остается в растворе. Из фильтрата при температуре 50° С и давлении водорода 10 *Мн/м²* (100 *ат*) осаждается металлический иридий.

Селективное осаждение платиноидов из раствора H_2PtCl_6 и Na_2IrCl_6 основано на том, что соли четырехвалентной платины при определенных условиях легко восстанавливаются не только до платинитов, но и до платиновой черни, тогда как хлориридаты легко восстанавливаются только до иридитов и с большим трудом до металла. Поэтому, осуществляя осаждение при 25° С и давлении водорода 5 *Мн/м²* (50 *ат*), можно выделить всю платину, оставив в растворе иридий в виде иридита. Правда, осадок платиновой черни содержит некоторое количество иридия. Из фильтрата при температуре 100—250° С можно высадить весь иридий.

При осаждении платиноидов из смешанных растворов существенное значение принадлежит соляной кислоте. Повышение концентрации HCl, так же как при вытеснении платиновых металлов из чистых растворов, заметно снижает скорость осаждения. При этом, однако, создаются условия для более четкой дифференциации отдельных стадий, и следовательно, для повышения степени селекции. Поэтому концентрация соляной кислоты — важный фактор регулирования как скорости процесса, так и качества (чистоты) металлических порошков.

Золото и серебро

По данным В. Г. Тронева и С. М. Бондина [30; 31, с. 187, 194], восстановление водородом можно применять для осаждения золота и серебра из растворов различного типа.

Восстановление Au^{3+} из хлоридных растворов складывается из нескольких реакций, степень развития которых зависит от температуры. При температуре ниже 60° С и давлении водорода до 12 *Мн/м²* (120 *ат*) идет последовательное восстановление Au^{3+} до Au^{+} и далее до металла:

$$HAuCl_4 + H_2 = HAuCl_2 + 2HCl; \quad (175)$$

$$HAuCl_2 + {}^1/_2H_2 = Au + 2HCl. \quad (176)$$

При более высоких температурах наряду с этими реакциями, очевидно, происходит также диспропорционирование Au^{+}:

$$3HAuCl_2 = 2Au + HAuCl_4 + 2HCl, \quad (177)$$

вследствие чего общая скорость осаждения золота резко возрастает.

Осаждение золота из цианистых растворов идет с регенерацией цианида:

$$2KAu(CN)_2 + H_2 + 2KOH = 2Au + 4KCN + 2H_2O, \quad (178)$$

который может быть использован для повторного растворения золота. Заметная скорость осаждения наблюдается лишь при температуре выше 125° С и давлении водорода 5 *Мн/м²* (50 *ат*). При температуре выше 170° С для полного восстановления золота достаточно 2 *ч*. Чрезмерное повышение температуры (выше 200° С) сопровождается частичным гидролизом цианида с образованием аммиака и муравьинокислых солей.

Осаждение серебра из растворов его цианида $KAg(CN)_2$ протекает аналогичным образом.

Восстановление серебра из раствора $AgNO_3$ осложняется побочным процессом восстановления NO_3^- до NO_2^-:

$$AgNO_3 + H_2 \rightarrow AgNO_2 + H_2O.$$

Нитрит серебра разлагается с образованием окиси и двуокиси азота:

$$2AgNO_2 + 2HNO_3 = 2AgNO_3 + NO_2 + H_2O + NO.$$

Повышение температуры до 200° С значительно ускоряет процесс, но и в этом случае в растворе остается небольшое остаточное количество серебра. Полное осаждение серебра можно осуществить лишь при условии выведения окислов азота из сферы реакции (например, абсорбцией их щелочью).

Применение повышенных температур позволяет осадить серебро из растворов его аммиакатов. Диссоциация аммиачных комплексов серебра:

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

значительно возрастает с повышением температуры, в результате чего создаются условия для восстановления серебра по обычной схеме

$$Ag^+ + {}^1/_2H_2 \rightarrow Ag + H^+.$$

При температуре 175° С и давлении водорода 5 *Мн/м²* (50 *ат*) процесс завершается в течение 15 *мин*.

Металлическое серебро можно получить также из хлорида серебра, если осуществить процесс в растворе аммиака. В этом случае процесс сводится к растворению AgCl и последующему осаждению серебра из его соли $Ag(NH_3)_2Cl$:

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2Cl;$$

$$Ag(NH_3)_2Cl + {}^1/_2H_2 \rightarrow Ag + NH_4Cl + NH_3.$$

Таким образом, в ряде случаев метод осаждения водородом может найти применение для переработки растворов, содержащих благородные металлы. Возможность получения чистых осадков при полном разделении металлов, а также относительная простота метода делают возможным применение его как в практике аналитической химии, так и при аффинаже благородных металлов.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Извлечение металлов в виде карбонилов

Этот способ основан на обработке аммиачных никель-кобальтовых растворов окисью углерода.

В этом процессе никель выделяется из раствора в виде газообразного карбонила, а кобальт концентрируется в форме осадка малоустойчивых карбонилов кобальта, в основном в виде гексааминкарбонилата:

$$Ni(NH_3)_4^{2+} + 5CO + 2H_2O = Ni(CO)_4 + (NH_4)_2CO_3 + 2NH_4^+; \quad (179)$$

$$3Co(NH_3)_6^{2+} + 11CO + 6H_2O =$$

$$= [Co(NH_3)_6] \cdot [Co(CO)_4]_2 + 3(NH_4)_2CO_3 + 6NH_4^+. \quad (180)$$

Карбонил никеля в обычных условиях представляет бесцветную жидкость с плотностью 1,31 *г/см³* и температурой кипения +43° С. Восстановление окисью углерода протекает при повышенных температурах (80—200° С), поэтому карбонил никеля получается в виде газообразного продукта и может быть выведен из автоклава и сконденсирован. Дальнейшая переработка обычными приемами карбонильной техники [32] дает высококачественный металлический никель и чистую окись углерода, возвращаемую в процесс. Карбонил никеля, получаемый таким способом, значительно чище, чем карбонил, получаемый по обычной схеме, что облегчает последующую ректификацию. Таким образом, автоклавное восстановление смешанных никель-кобальтовых растворов окисью углерода позволяет разделить Ni и Co и получить эти металлы в виде продуктов высокого качества.

Как показали исследования Г. Н. Доброхотова и Н. И. Онучкиной [33; 21, с. 22], в случае интенсивного перемешивания скорость восстановления никеля в широком диапазоне температур, давлений и концентраций никеля и аммиака подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка.

При интенсивном перемешивании энергия активации процесса равна 57,5 *кдж/моль* (13,7 *ккал/моль*) (рис. 126). Линейная зависимость скорости реакции от давления (рис. 127) подтверждает, что на контролирующей стадии окись углерода реагирует с никелем в простом (1 : 1) стехиометрическом соотношении.

Технологические исследования показали, что лучшие результаты по разделению и качеству продуктов получаются при температуре 150—175° С, давлении p_{CO} = 7,5 *Мн/м²* (75 *ат*) и применении растворов гексааминного состава. Продолжительность операции 3—6 *ч*. Следы металлов из отработанного раствора могут быть выделены обработкой раствора элементарной серой в атмосфере водорода. Извлече-

ние никеля в карбонил составляет 94—96% и кобальта в осадок 85—90%. Составы карбонила никеля, полученные при переработке бедных по кобальту растворов (Co : Ni = 1 : 10), приведены в табл. 48.

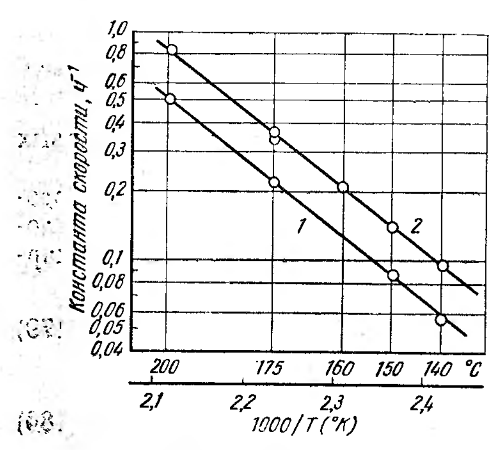


Рис. 126. График Аррениуса для процесса восстановления никеля окисью углерода: 1 — p_{CO} = 7,5 *Мн/м²* (75 *ат*); 2 — p_{CO} = 15 *Мн/м²* (150 *ат*)

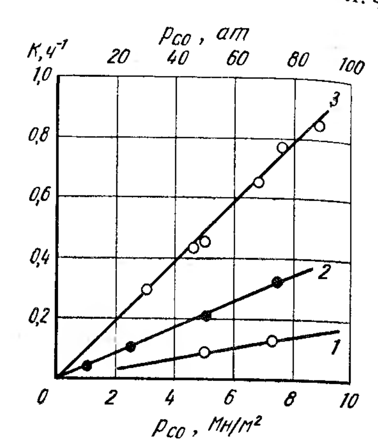


Рис. 127. Зависимость константы скорости восстановления никеля *К* от давления окиси углерода: 1 — 150° С; 2 — 175° С; 3 — 200° С

Кобальтовые осадки содержат 6—10% Ni. При переработке же богатых по кобальту растворов (Co : Ni = 10 : 1) содержание никеля в кобальтовых осадках не превышает нескольких сотых долей от количества кобальта.

Таблица 48

Составы карбонилов никеля

Условия опытов		Состав карбонила никеля, %		
температура, °С	p_{CO} *Мн/м²* (*ат*)	Co	Fe	S
150	5 (50)	0,045	Нет	—
175	5 (50)	0,037	»	—
150	7,5 (75)	0,015	0,02	—
175	7,5 (75)	0,085	Нет	Нет
175	2,5 (25)	0,020	»	Следы

Возможность выделения металлов в виде концентратов высокого качества и проведение процесса в непрерывном цикле — основные преимущества данного процесса. В некоторых случаях окись углерода может быть более дешевым реагентом, чем водород. К существенным недостаткам процесса относятся высокая токсичность окиси углерода и карбонилов, а также довольно сильное коррозионное действие CO на стали и чугуны.

Осаждение окисью углерода

Баух Ж., Павлек Ф. и Плит К. [34] исследовали процесс осаждения серебра и меди из сернокислых растворов с применением в качестве восстановителя окиси углерода:

$$Me^{+} + {}^{1}/{}_{2}CO + {}^{1}/{}_{2}H_2O = Me + {}^{1}/{}_{2}CO_2 + H^{+}. \qquad (181)$$

Было установлено, что осаждение серебра из сернокислых растворов с 5%-ной добавкой ацетата аммония в качестве буфера протекает по реакции второго порядка. Скорость реакции пропорциональна давлению окиси углерода. При отсутствии буферных добавок характер зависимостей сохраняется прежним, хотя скорость процесса существенно ниже. Это позволяет сделать вывод об идентичном характере процессов, протекающих в обоих случаях по следующей схеме:

$$Ag^{+} + CO \rightleftarrows Ag(CO)^{+};$$

$$Ag(CO)^{+} + Ag^{+} \rightleftarrows Ag_2(CO)^{2+};$$

$$Ag_2(CO)^{2+} + H_2O \rightleftarrows 2Ag + CO_2 + 2H^{+}.$$

Контролирующей стадией, по мнению авторов, является последняя реакция.

Восстановление меди из сернокислых растворов также протекает по уравнению реакции второго порядка. Между скоростью процесса и парциальным давлением окиси углерода существует прямолинейная зависимость. Растворы с низким содержанием меди по мере восстановления обесцвечиваются из-за полного перехода сернокислой меди в комплексное соединение CuCO. Это указывает на то, что скорость процесса определяется скоростью реакции восстановления одновалентной меди.

По сравнению с восстановлением водородом данный процесс невыгодно отличается относительно невысокой скоростью. Использование в качестве восстановителя смеси водорода и окиси углерода показало, что с увеличением содержания последней скорость восстановления значительно падает.

На одной из опытных установок в США [35] окись углерода применяли для осаждения меди из аммиачного раствора, получаемого при выщелачивании латунного скрапа аммиачно-карбонатным раствором меди. Раствор обрабатывали в автоклаве окисью углерода под давлением 5—5,5 *Мн/м²* (50—55 *ат*) при температуре 150—160° С. В течение 1 *ч* осаждался весьма качественный медный порошок (см. табл. 47, порошок № 2). Из маточного раствора отгоняли и возвращали в процесс аммиак и углекислоту, а осаждающийся при этом цинк мог служить товарной продукцией.

Осаждение меди сернистым газом

Восстановление меди из сернокислых растворов сернистым газом, протекает через следующие стадии [36]:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 \rightleftarrows HSO_3^{-} + H^{+}$$

$$HSO_3^{-} + Cu^{2+} \rightleftarrows CuSO_3 + H^{+}$$

$$CuSO_3 + Cu^{2+} + H_2O \rightleftarrows 2Cu^{+} + HSO_4^{-} + H^{+}$$

$$2Cu^{+} \rightleftarrows Cu^{0} + Cu^{2+}$$

$$SO_2 + 2H_2O + Cu^{2+} \rightleftarrows Cu^{0} + HSO_4^{-} + 3H^{+}. \qquad (182)$$

Лимитирующей стадией этого процесса является реакция образования промежуточного иона одновалентной меди.

В отношении восстановительных свойств сернистый газ занимает промежуточное положение между водородом и окисью углерода.

Осаждение сульфидов меди сернистым газом и серой

Некоторые способы осаждения металлов в виде сульфидов были рассмотрены выше при описании технологических схем заводов Форт Саскачеван и Моа.

Определенный интерес представляет также метод осаждения сульфидов меди с помощью сернистого газа и элементарной серы, разработанный в исследовательской лаборатории фирмы Шерритт-Гордон [37]. Метод применим для осаждения меди как из кислых, так и щелочных (аммиачных) растворов.

Процесс состоит из следующих трех стадий:

1. Растворение серы:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow SO_3^{2-} + 2H^+;$$

$$SO_3^{2-} + S \rightarrow S_2O_3^{2-}.$$

2. Образование тионовых кислот:

$$4SO_3^{2-} + S_2O_3^{2-} + 6H^+ \rightarrow 2S_3O_6^{2-} + 3H_2O;$$

$$2S_2O_3^{2-} + 8Cu^{2+} + 4H_2O \rightarrow S_3O_6^{2-} + 8Cu^+ + 8H^+ + SO_4^{2-}.$$

3. Осаждение сульфидов меди протекает по реакциям:

$$2Cu^+ + S_3O_6^{2-} + 2H_2O \rightarrow Cu_2S + 2SO_4^{2-} + 4H^+;$$

$$Cu^{2+} + S_3O_6^{2-} + 2H_2O \rightarrow CuS + 2SO_4^{2-} + 4H^+;$$

$$Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow CuS + SO_4^{2-} + 2H^+.$$

Последняя реакция 2-й стадии возможна только в щелочной среде.

Порядок протекания и скорость этих реакций зависят от температуры, pH и концентраций разнообразных промежуточных ионов. При температуре ниже 163° С осаждение меди идет только при наличии в растворе ионов сульфита, тиосульфата и тионата. При температуре выше 163° С присутствие этих ионов необязательно и можно осадить медь, вводя в раствор только элементарную серу. Процесс протекает в интервале pH от 1 до 9 при температуре не ниже 52° С. В случае переработки растворов, содержащих кобальт, при pH $\approx$ 7 выпадает гидроокись кобальта, поэтому нейтральная среда нежелательна. Образующаяся в ходе процесса кислота может быть нейтрализована любым из возможных в данных условиях реагентом. При надлежащих условиях в течение нескольких минут раствор может быть очищен до остаточного содержания меди 0,02 *г/л*.

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ АВТОКЛАВНЫХ ПРОЦЕССОВ

VIII

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МАССОПЕРЕДАЧИ РЕАГЕНТОВ

Автоклавы и связанные с ними дополнительные устройства — сложное и дорогое оборудование. Необходимо поэтому строго и обоснованно выбирать конструкции по результатам анализа кинетических и экономических данных.

По современным представлениям, кинетика большинства автоклавных процессов складывается из ряда последовательных и пространственно разделенных стадий: сорбции газообразных реагентов раствором, переноса веществ из общей массы раствора к поверхности твердой фазы, диффузионного прохождения реагентов через пограничный слой на поверхности частиц материала, собственно химической реакции (или реакций) на поверхности твердой фазы, переноса продуктов реакции в объемную часть раствора и др. Каждая из этих элементарных стадий характеризуется своей индивидуальной скоростью и общее сопротивление процесса определяется как сумма сопротивлений:

$$\frac{1}{K_{общ}} = \frac{1}{K'_{диф}} + \frac{1}{K''_{диф}} + \cdots + \frac{1}{K_{кин}}.$$

Здесь $K_{общ}$ — константа скорости общей массопередачи;

$K'_{диф}$, $K''_{диф}$ — константы скорости диффузионного массопереноса отдельных стадий;

$K_{кин}$ — константа скорости химической реакции.

В идеально сконструированном автоклаве возможные сопротивления диффузионных стадий $\sum 1/K_{диф}$ должны отсутствовать и общая скорость массопередачи определяться лишь скоростью собственно химической реакции $K_{кин}$.

Подобные идеальные режимы реализуются редко, и в большинстве случаев скорости автоклавных процессов контролируются кинетикой более медленных диффузионных участков. Кинетические

особенности таких медленных стадий, их связь с конструктивными элементами аппаратуры и основы моделирования массопередачи детально рассмотрены ниже.

Массопередача на границе газ—жидкость

Большинство реакционных газов, применяемых в автоклавной технологии (кислород, водород, окись углерода и др.), плохо растворимо в воде (рис. 128). В рабочих условиях предельная растворимость кислорода, например, достигает всего лишь 0,0005—0,0010 *моль/л* [1], что значительно ниже обычных концентраций других реагентов. Поэтому большинство операций окислительного выщелачивания фактически протекает на фоне ярко выраженного кислородного «голодания», и технологическая производительность аппаратуры по существу определяется показателями интенсивности аэрации. Аналогичные режимы водородного «голодания» наблюдаются и при восстановлении металлов.

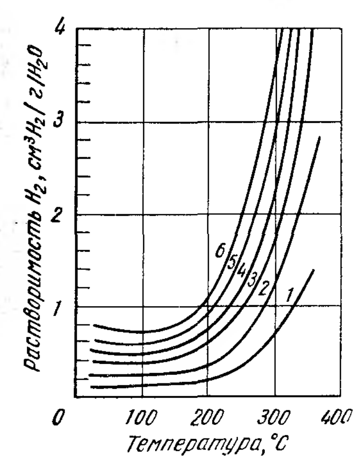


Рис. 128. Зависимость растворимости водорода в воде от температуры и парциального давления:
1 — 0,690 *Мн/м²* (7,03 *ат*); *2* — 1,38 *Мн/м²* (14,1 *ат*); *3* — 2,07 *Мн/м²* (21,1 *ат*); *4* — 2,76 *Мн/м²* (28,1 *ат*); *5* — 3,45 *Мн/м²* (35,2 *ат*); *6* — 4,14 *Мн/м²* (2,2 *ат*)

В современной теории проникновения газов в жидкости нет надежного математического описания кинетики этого процесса. Имеющиеся качественные объяснения закономерностей массопередачи [2, 3] основаны или на предположении существования устойчивого диффузионного пограничного слоя или на гипотезе быстрого обновления неустойчивой контактной поверхности. В первом случае имеется в виду резкое и линейное изменение концентрации газа в пограничных слоях и перенос молекул газа или диффузией или в результате затухающих турбулентных пульсаций. За пределами пограничных слоев массоперенос реагентов обеспечивается общими конвективными или турбулентными потоками. В установившемся диффузионном режиме скорость массопередачи газа $dm/d\tau$ (*моль/ч*) равна

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{D}{\delta}(p_г - p_г')\,S,$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии газа, $м^2/ч$;
δ — толщина пограничного слоя, *м*;
$p_г$ — концентрация (давление) газа;
$p_г'$ — концентрация (давление) газа в общей массе жидкости, *моль/м³*;
S — поверхность раздела газообразной и жидкой фаз, $м^2$.

Так как в реальных условиях концентрация газа в растворе $p_г$ близка к нулю, то

$$\frac{dm}{d\tau} \approx \frac{Dp_г S}{\delta} = K_{диф} p_г S = \text{const}. \qquad (183)$$

Выражение (183) формально отвечает уравнению реакции нулевого порядка и легко может быть проверено экспериментально. Было показано, что общая скорость сорбции газа не зависит от интенсивности перемешивания газа и практически определяется лишь физическими свойствами и условиями перемешивания самой жидкости [4—7]. Поэтому можно считать, что диффузионное сопротивление газового слоя сравнительно невелико. Толщина пограничного слоя раствора δ является сложной функцией от скорости и физических свойств потока [3, 21]. Так как в водных растворах величина D имеет порядок около $5 \cdot 10^{-6}$ $м^2/ч$, а значение $K_{диф}$ в условиях хорошо развитой турбулентности достигает около 0,5 *м/ч*, то толщина пограничного слоя $\delta = D/K_{диф}$ составляет около 10 *мкм*.

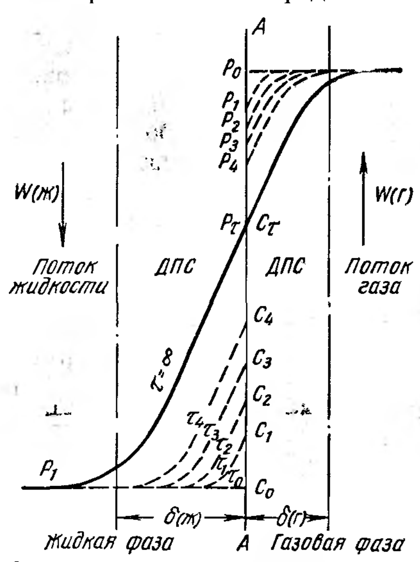


Рис. 129. Распределение концентраций на границе раздела жидкость — газ:
А—А — поверхность раздела фаз, *ДПС* — диффузионный пограничный слой

По теории быстрого обновления контактной поверхности принимается, что ввиду малой продолжительности существования контакта фаз концентрации реагентов в поверхностном слое не успевают стабильно установиться и массопередача осуществляется главным образом за счет нестационарной молекулярной диффузии. Строение профиля концентраций, отвечающее такому процессу, схематически показано на рис. 129. Здесь сплошная линия соответствует образованию устойчивых пограничных пленок и существованию постоянного диффузионного режима. Согласно теории проникновения, время, необходимое для достижения подобного стационарного состояния ($\tau = \infty$), не превышает нескольких тысячных долей секунды [10]. В меньшие промежутки времени разность концентраций на поверхности раздела фаз очень велика и скорость массопередачи наиболее значительна.

Применительно к условиям массообмена в турбулентном потоке теория проникновения [11] приводит к выражению

$$\frac{dm}{d\tau} = \sqrt{D \cdot s}\,(p_г - p_г')\,S \approx \sqrt{D \cdot s}\,p_г S = \text{const}, \qquad (184)$$

где s — фактор обновления поверхности — доля поверхности, обновляемая в единицу времени, $сек^{-1}$.

Теория обновления контактной поверхности лучше согласуется с экспериментальными данными и полнее их объясняет. В частности, эта теория хорошо подтверждает многочисленные наблюдения по независимости коэффициента скорости массопередачи газа от размера образующихся пузырьков [3, 7]. Установлено, что пузырьки размером менее 2—3 *мм* ведут себя подобно упругим сферическим частицам, перемещающимся в жидкости или по закону Стокса ($d < 0{,}1$ *мм*) или по схожим закономерностям ламинарного обтекания жестких сфер вязкой жидкостью ($0{,}1 < d < 2$ *мм*). В этом случае благодаря устойчивости контактной поверхности и ламинарному строению пограничного слоя скорость массопередачи, отнесенная к единице поверхности контакта, остается почти постоянной. Она не зависит от скорости свободного подъема пузырьков, их размера и интенсивности перемешивания жидкости. По своему абсолютному значению она мала. Например, в аппаратах с простым барботированием скорость сорбции газа всегда характеризуется численными значениями констант скорости $K_{диф}$, во много раз меньшими тех, которые наблюдаются в аппаратах с механическим перемешиванием.

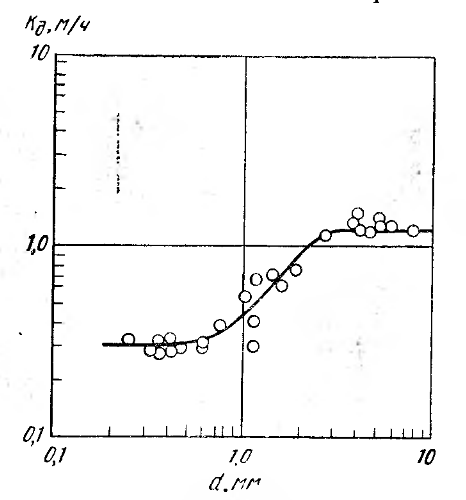


Рис. 130. Зависимость скорости сорбции углекислого газа водным раствором глицерина от диаметра пузырька d

С увеличением размера пузырьков выше 2—3 *мм* форма и характер движения газовых сфер начинают резко меняться. Жесткие шарики деформируются в сплющенные и вибрирующие эллипсоиды, а прямолинейный подъем пузырьков заменяется движением по спирали. Благодаря наступающему обновлению контактной поверхности удельная скорость массопередачи газа резко возрастает (рис. 130). В новом режиме она также не зависит от размера сфер, но повышается с увеличением степени турбулентности жидкости и расхода энергии на перемешивание [7].

Эти и другие наблюдения показывают, что массопередача газа в раствор происходит не столько во время свободного всплывания или витания мелких пузырьков, сколько в моменты образования или разрушения межфазной поверхности. Повторные перепуски газа через разделительные устройства при барботировании способствуют обновлению контактной поверхности и эффективному увеличению массопередачи [13]. Аналогичное влияние оказывают механические воздействия, частотные вибрации, кавитационные разрушения, ультразвуковые колебания и др. [14, 15, 84]. Поэтому принцип постоянного обновления межфазной поверхности — основное условие, обеспечивающее высокую производительность автоклавной аппаратуры.

Современное состояние теории проникновения также не позволяет получить практическую зависимость между характером гидродинамической обстановки и интенсивностью обновления поверхности s. Поэтому современные методы определения интенсивности аэрации основаны главным образом на получении прямых экспериментальных данных.

Многие из них, например базирующиеся на определении площади контакта фаз или количества удерживаемого газа (по рассеиванию светового луча), на определении высоты полярографических волн в электрохимических измерениях, на оценке количества кислорода, поглощаемого микроорганизмами и т. д., или не отражают механизма сорбции газа или имеют весьма специфичные области применения. В этом отношении более объективным и прогрессивным является так называемый «метод сульфитных чисел» [16]. Он основан на экспериментальном определении скорости окисления раствора сульфита натрия газообразным кислородом. Мера этой скорости K_c [*моль* Na_2SO_3/(*л·ч·ат*)], называемая «сульфитным числом», является показателем интенсивности аэрации и аэрационных характеристик конструкции.

Общий процесс окисления сульфита натрия кислородом, описываемый уравнением

$$2Na_2SO_3 + O_2 \xrightarrow{CuSO_4} 2Na_2SO_4,$$

имеет довольно сложный и не вполне ясный механизм реакции. Схематически можно считать, что, по меньшей мере, он состоит из двух стадий: физического растворения кислорода в водном растворе сульфита натрия и химического взаимодействия растворенного кислорода с различными сульфитными комплексами раствора. Скорость первой (диффузионной) стадии почти не зависит от температуры (0—75° С), значений pH среды (5,9—9,8) и концентрации рабочего раствора [4, 17, 18]. В таком диффузионном режиме скорость сорбции газа, в согласии с выражениями (183) и (184), прямо пропорциональна парциальному давлению кислорода и площади контакта фаз.

На второй стадии общего процесса кинетика сорбции кислорода описывается уравнением

$$d\,[O_2]/d\tau = K\,[Na_2SO_3]\cdot[O_2],$$

в котором константа скорости K сильно зависит от концентрации микропримесей и, в частности, от содержания Cu^{2+} и Co^{2+}, добавляемых в качестве стабилизаторов [16, 19]. В обычных условиях величина K равна примерно 600 *моль*/(*л·ч*) и при высоких концентрациях сульфита реакция окисления сильно сдвинута в диффузионную область. Поэтому небольшие изменения концентрации соли почти не влияют на общую скорость. Так, например, при рабочей

концентрации сульфита натрия 0,2 *моль/л* кинетический массоперенос кислорода равен

$$d\,[O_2]/d\tau = 600 \cdot 0{,}2 \cdot 1 = 120 \text{ моль } O_2/(л \cdot ч \cdot ат),$$

тогда как скорость простого диффузионного процесса, обычно наблюдаемая в автоклавах с хорошей интенсивностью аэрации, составляет всего лишь

$$d\,[O_2]/d\tau = \frac{1}{2} K_c \approx 1 - 3 \text{ моль } O_2/(л \cdot ч \cdot ат).$$

В этих условиях общее сопротивление реакции окисления сульфита равно

$$\frac{1}{K_{общ}} = \frac{1}{K_{кин}} + \frac{1}{K_{диф}} = \frac{1}{120} + \frac{1}{2},$$

т. е. практически определяется более медленной стадией диффузии кислорода.

Низкие концентрации сульфита смещают процесс в кинетическую область. Поэтому для получения надежных результатов в диффузионной области конечная концентрация соли не должна снижаться ниже примерно 0,05 *моль/л*. В большинстве случаев исходные рабочие растворы содержат 0,2—0,3 *моль* сульфита натрия и около 0,001 *моль* сульфата меди в 1 *л*.

Характеризуя массопередачу на границе газ — жидкость в виде объективных констант скорости K_c в системах с чистым кислородом [*моль/(л·ч·ат)*] или в виде частных определений K_c' при работе с газовыми смесями [*моль/(л·ч)*], сульфитная модель удачно копирует диффузионную кинетику многих автоклавных процессов. Сульфитная модель позволяет представить работоспособность аппаратуры в виде показателей скорости общей массопередачи $M = K_c V$, где V — объем раствора в аппарате, и, таким образом, оценить относительную технологическую производительность оборудования.

В кинетически подобных системах процессы диффузионной массопередачи веществ описываются [20, 21, 103] критериальным уравнением

$$Nu_д = \alpha \cdot Re^m \cdot Pr_д^n \cdot \Gamma^t \cdot We^k = \text{idem}, \qquad (185)$$

где $Nu_д$ — диффузионный критерий Нуссельта (Шервуда);
Re — критерий Рейнольдса;
$Pr_д$ — диффузионный критерий Прандтля (Шмидта);
Γ — симплекс геометрического подобия;
We — критерий Вебера;
α, m, n, t и k — эмпирические коэффициенты.

Для условий внутренней задачи, например для вертикальных аппаратов с винтовыми мешалками:

$$Nu_д = \frac{K_{диф} \cdot d_э}{D},$$

$$Re = \frac{w \cdot d_э \cdot \rho}{\mu},$$

$$Pr_д = \frac{\mu}{\rho \cdot D},$$

$$\Gamma = \frac{H}{d_э},$$

$$We = \frac{w^2 \cdot d_э \cdot \rho}{\sigma},$$

где $d_э = 4F/\pi = D_а - D_д$ — эквивалентный внутренний диаметр автоклава, *м*;
F — площадь сечения потока, *м²*;
π — 3,14;
$D_а$ — внутренний диаметр автоклава, *м*;
$D_д$ — наружный диаметр диффузора, *м*;
D — коэффициент молекулярной диффузии, *м²/сек*;
w — скорость потока, *м/сек*;
ρ — плотность среды, *кг/м³*;
μ — динамическая вязкость среды, *кг/м·сек*;
H — высота автоклава, *м*;
σ — натяжение поверхности раздела фаз, *кг/см²*.

При решении задач практического характера выражение (185) может быть упрощено. Если физические свойства технологического материала в лабораторных и производственных условиях подобны, а сами модели и натурные аппараты геометрически похожи, то критерии $Pr_д$, We и Γ — постоянны и при моделировании выпадают. Если, далее, расчет скорости потока производится по условной модельной жидкости — воде, то аналогично сокращаются величины D, μ и ρ.

В этом случае при постоянстве общей скорости массопереноса реагентов в модельном и натурном аппаратах, т. е. при $Nu_{д.\,мод} = Nu_{д.\,нат}$ имеем:

$$K_{диф.\,мод} d_{э.\,мод} = \text{idem},$$

$$K_{диф.\,нат} d_{э.\,нат} = \text{idem},$$

откуда

$$K_{диф.\,нат} = K_{диф.\,мод} \frac{d_{э.\,мод}}{d_{э.\,нат}}.$$

Для кинетически однородных систем, т. е. при $K_{диф.\,мод} = K_{диф.\,нат} = \text{idem}$, при переходе к методике сульфитных чисел соответственно получаем:

$$K_c = \frac{Re^m_{мод}}{d_{э.\,мод}} = \frac{Re^m_{нат}}{d_{э.\,нат}}, \qquad (186)$$

где m — эмпирический коэффициент.

Значения величины m, относящиеся к различным случаям теплопередачи, сорбции и десорбции газов в аппаратах различного типа, показаны в табл. 49.

В условиях хорошо развитой турбулентности наиболее надежное значение коэффициента m равно 0,8. Поэтому для кинетически однородных систем

$$d_{э.\,нат} = d_{э.\,мод}\left(\frac{Re_{нат}}{Re_{мод}}\right)^{0,8} = d_{э.\,мод}\left(\frac{W_{в.\,нат}}{W_{в.\,мод}}\right)^{4,0}, \qquad (187)$$

где $W_в$ — скорость движения условной среды (воды) в реакционном пространстве сосуда, *м/сек*.

Выражение (187) позволяет определить гидродинамический режим автоклава вертикального типа по результатам простых испытаний геометрически похожей модели.

Из уравнения (187) следует, что для достижения равноценных условий аэрации и равной скорости массопередачи газа увеличение размеров сосуда должно сопровождаться соответствующим повышением интенсивности перемешивания.

Для автоклавов с лопастными, пропеллерными и турбинными мешалками безразмерные критерии подобия имеют вид [21—24]:

$$Nu_{м.\,д} = \frac{K_{диф} d_м}{D}; \quad Re_м = \frac{n d_м^2 \rho}{\mu}; \quad \Gamma_м = \frac{D_а}{d_м}.$$

При аналогичных допущениях об идентичности технологического материала и геометрического подобия аппаратов для кинетически схожих систем, т. е. при $Nu_{м.\,д.\,мод} = Nu_{м.\,д.\,нат} = \text{idem}$, получаем:

$$K_{с.\,нат} = K_{с.\,мод}\frac{d_{м.\,мод}}{d_{м.\,нат}}. \qquad (188)$$

Для кинетически однородных систем, т. е. при $K_{с.\,нат} = K_{с.\,мод} = \text{idem}$, равном удельном расходе газа и значении коэффициента m в хорошо организованной турбулентной области 0,67 (см. табл. 49), имеем:

$$d_{м.\,нат} = d_{м.\,мод}\left(\frac{Re_{м.\,нат}}{Re_{м.\,мод}}\right)^{0,67} = d_{м.\,мод}\left(\frac{n_{мод}}{n_{нат}}\right)^{2,0}. \qquad (189)$$

Здесь $d_м$ выражает собой диаметр мешалки, *м*; n — скорость ее вращения, *об/сек*.

В вариантных условиях работы при $Re_м \geqslant 180\,000$ аэрационные характеристики наиболее эффективных турбинных мешалок описываются выражением

$$K_с \cdot d_м = \alpha\,(n \cdot d_м^2)^{0,67}(D_а/d_м)^{-0,67}\,U^{0,75}, \qquad (190)$$

где α — эмпирический коэффициент, а U — удельный дебит мешалки по воздуху, $м^3/(м^3 \cdot ч)$. В частности, при определении интенсивности аэрации по методике воздушных сульфитных чисел [17] выражение (190) можно представить как:

$$K_с' = 0,017 n^{0,67} d_м^{0,345}(d_м/D_а)^{0,67}\,U^{0,75}. \qquad (191)$$

Таблица 49

Значения коэффициента m в уравнениях подобия массопередачи в системах газ—жидкость

Аппаратурные условия	Процессы	Метод	Критерий Рейнольдса	m	Литература
Аппараты с оценкой по обычному критерию Рейнольдса	Процессы диффузии (гидродинамическая оценка)	А	Ламинарный режим	0,50	[3]
	То же	А	Турбулентный режим	0,75	[3]
	Тепловые процессы (аналогия)	А, Э	>10 000	0,80	[23]
	То же	Э	2000—20 000	0,68	[43]
	»	Э	50 000	0,80	[44]
	Сорбция кислорода водой при барботировании	Э	—	0,90	[25]
	То же	Э	1400—2100	0,91	[26]
	Сорбция кислорода растворами сульфита натрия в аппарате с винтовой мешалкой	Э	25 000—68 000	0,80	[13]
	Сорбция аммиака водой и серной кислотой в орошаемой трубке	Э	—	1,00	[27]
	Сорбция серного ангидрида серной кислотой в орошаемой трубке	Э	—	0,70	[27]
	Испарение воды в воздух в тарельчатой колонке	Э	—	0,80	[12]
	Десорбция углекислого газа и кислорода из воды в тарельчатой колонне	Э	—	0,67	[12]
	Десорбция углекислого газа из воды при барботировании	Э	—	0,93	[28]

Аппаратурные условия	Процессы	Метод	Критерий Рейнольдса	m	Литература
Аппараты с оценкой по модифицированному критерию Рейнольдса	Тепловые процессы (аналогия)	А, Э	—	0,67	[23]
	Сорбция кислорода растворами	А, Э	—	0,90	[29]
	То же	Э	160 000—360 000	0,67	[49]
	Сорбция кислорода растворами сульфита натрия в аппарате с турбинной мешалкой	Э	11 000—120 000	2,76	[8, 9]
	То же	Э	12 000—130 000	3,12	[30]
	»	Э	32 000—130 000	1,86	[16]
	»	Э	$<$180 000	2,05	[17]
	»	Э	$>$180 000	0,67	[17]

Примечание. Здесь и далее А — аналитические определения, Э — экспериментальные наблюдения.

Выражение (189) позволяет установить основные конструктивные элементы автоклавов горизонтального типа по результатам испытаний геометрически схожих моделей, а выражение (191) — получить необходимые результаты простым расчетом. Оба уравнения показывают, что для достижения равной скорости массопередачи аппараты небольших размеров должны работать при особо высоких скоростях мешалок. Это обстоятельство существенно влияет на выбор и конструкцию модельного лабораторного оборудования.

Выбор оптимальных условий массопередачи наиболее сложен при работе с газовыми смесями. Так, например, в процессах окислительного выщелачивания в атмосфере воздуха оптимальные условия часто определяются спецификой теплопотерь и расходом энергии на компримирование. На рис. 131 представлен тепловой баланс автоклавного выщелачивания кобальтового штейна при давлении воздуха 1,5 *Мн/м*^{2} (15 *ат*) со степенью использования кислорода воздуха η = 0,5 и 0,2 [34]. Тепловой эффект выщелачивания штейна равен 8750 *кдж/кг* (2090 *ккал/кг*). При двукратном расходе воздуха от теоретически необходимого (кривая *2*) тепловое равновесие устанавливается при 153° С и процесс с приемлемой скоростью может идти без дополнительного обогрева. При пятикратном избытке воздуха (кривая *1*) равновесие устанавливается при 134° С, и для достижения более высоких температур необходим подвод тепла извне. Большой расход пара и энергии на компримирование делает второй вариант менее выгодным. Применение воздуха, обогащенного кислородом, улучшает показатели процесса.

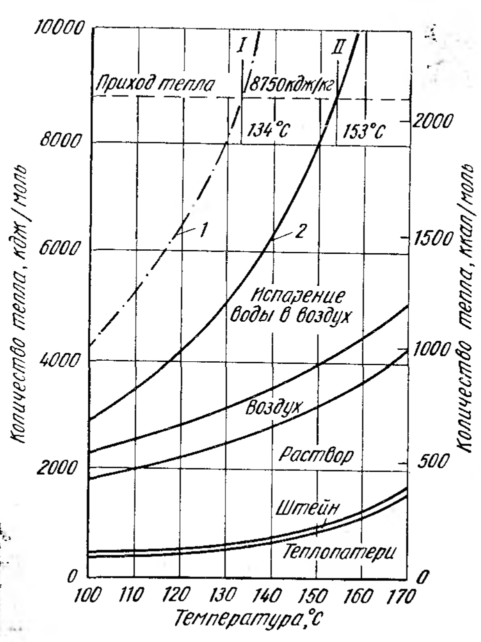


Рис. 131. Тепловой баланс выщелачивания кобальтового штейна при общем давлении в автоклаве 1,5 *Мн/м*^{2} (15 *ат*), отношение т : ж = 1 : 4:

1 — общий расход тепла, η = 0,20; *2* — общий расход тепла, η = 0,50

Оптимальные условия работы с газовыми смесями наиболее просто выявляются при экспериментировании по методике сульфитных чисел (рис. 132). При малом удельном расходе газа и низком содержании кислорода в отработанной смеси движущая сила процесса мала и скорость окисления сульфита натрия незначительна. Такие режимы обеспечивают высокое использование кислорода, но неприемлемы из-за низкой скорости. Высокие удельные расходы воздуха мало меняют значения K_c и η, ибо парциальное давление кислорода в газовой фазе (около 15% и выше) остается почти постоянным. В этом случае коэффициент использования кислорода воздуха мал, а теплопотери и расход энергии на компримирование велики. Компромиссные и оптимальные условия работы отвечают использованию кислорода воздуха на 40—50%.

Присутствие посторонних газов, и в частности азота, затрудняет массопередачу. На рис. 133 представлены значения $K_c = K_c'/p_{O_2}$ предыдущего примера (p_{O_2} — парциальное давление кислорода) в функции от содержания кислорода в газовой фазе. В области низких концентраций кислорода скорости массопередачи K_c оказываются значительно ниже рассчитанных по статическим законам Дальтона—Генри. В бедных газовых смесях присутствие азота оказывает заметное тормозящее действие, природа которого объясняется влиянием диффузионного стефановского потока [20, 75]. Для системы O_2—N_2 тормозящее влияние азота проявляется при содержании кислорода ниже 10—12%.

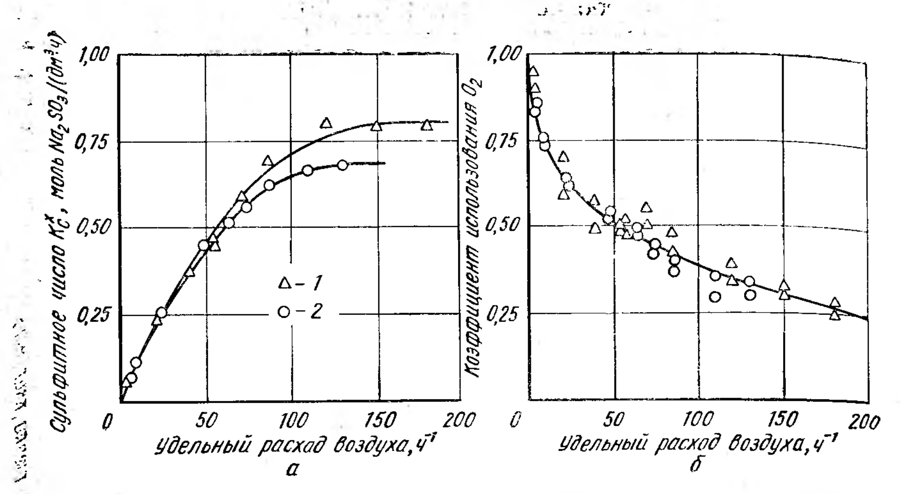


Рис. 132. Зависимость скорости сорбции (*а*) и коэффициента использования кислорода (*б*) от удельного расхода воздуха в автоклаве с турбинными мешалками ($Re_м$ = 200 000):

1 — коэффициент заполнения 0,68; *2* — коэффициент заполнения 0,80

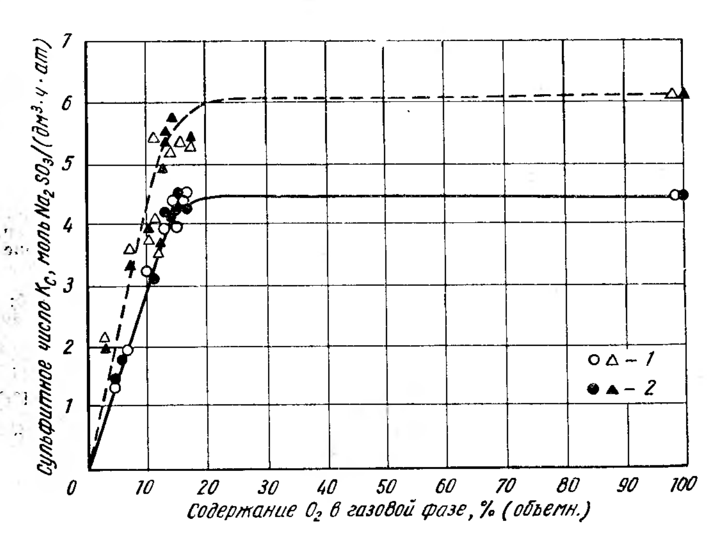


Рис. 133. Зависимость сульфитных чисел K_c от содержания кислорода в газовой фазе:

– – – – – коэффициент заполнения 0,68; ———— коэффициент заполнения 0,80;

1 — экспериментальные определения; *2* — расчетные определения

Массопередача в растворах

В автоклавах с принудительным перемешиванием раствора перенос реагентов в объеме жидкости обычно не лимитирует массопередачи и наблюдаемые ограничения кинетики в основном обусловливаются предыдущей медленной стадией сорбции газа. В случае химической реакции первого порядка общее сопротивление процесса равно

$$\frac{1}{K_{общ}} = \frac{a}{K_c} + \frac{1}{K_{кин}}, \tag{192}$$

где a — эмпирический коэффициент.

Неизвестные величины a и $K_{кин}$ уравнения (192) легко могут быть найдены при графической интерпретации экспериментальных данных.

Подобный режим массопередачи характерен, например, для процесса автоклавного восстановления никеля окисью углерода [31], протекающего по следующей общей реакции:

$$Ni(NH_3)_n^{2+} + 5CO + 2H_2O =$$
$$= Ni(CO)_4 + 2NH_4^+ + (NH_4)_2CO_3 + (n-4)NH_3.$$

Соответствующие кинетические константы, полученные в опытах при 170° С, парциальном давлении окиси углерода 6,08 *Мн/м*² (62 *ат*) и относительном составе исходного раствора $C_{NH_3}/C_{Ni^{2+}} =$ = 4,73÷4,96, приведены в табл. 50.

Таблица 50

Изменение скорости автоклавного восстановления никеля окисью углерода от интенсивности аэрации

K_c, моль $Na_2SO_3/(л \cdot ч \cdot ат)$	$K_{общ}$, $ч^{-1}$	$\frac{K_{общ}}{K_{кин}}$, %	K_c, моль $Na_2SO_3/(л \cdot ч \cdot ат)$	$K_{общ}$, $ч^{-1}$	$\frac{K_{общ}}{K_{кин}}$, %
0,052	0,400	72	4,60	0,532	96
0,137	0,490	88	4,50	0,571	103
0,750	0,540	98	5,40	0,550	99
2,49	0,562	102	∞	(0,555)	(100)
3,50	0,558	101			

Графическая интерпретация этих данных в координатах $1/K_c$ — $1/K_{общ}$ (рис. 134) позволяет найти $K_{кин} = 0{,}555\ ч^{-1}$ и $a = 0{,}048$. С повышением интенсивности аэрации значения $K_{общ}$ постепенно увеличиваются, гипотетически достигая $K_{кин}$ в области идеальной (автомодельной) турбулентности. Рабочий режим с приемлемым диффузионным сопротивлением отвечает значению сульфитного числа $K_c = 1{,}0$ *моль* $Na_2SO_3/(л \cdot ч \cdot ат)$.

Выбор оптимальных режимов для гомогенных и псевдогомогенных процессов осуществляют по анализу имеющихся кинетических

данных. В частности, для рассмотренного выше процесса восстановления никеля окисью углерода общее кинетическое уравнение, отвечающее условиям восстановления никеля в растворах тетрааминного состава [31], имеет вид:

$$-\frac{dC_{Ni^{2+}}}{d\tau} = 4{,}9\cdot 10^4 C_{Ni^{2+}}\cdot p_{CO}\cdot e^{-13700/RT}, \qquad (193)$$

где $dC_{Ni^{2+}}/d\tau$ — скорость восстановления никеля, *г/(л·ч)*;

$C_{Ni^{2+}}$ — содержание никеля в растворе, *г/л*;

p_{CO} — парциальное давление окиси углерода, *ат*;

$e = 2{,}7183$;

$R = 1{,}986$ *ккал/(моль·град)*;

T — температура, °К.

В изобарических условиях восстановления уравнение (193) имеет кинетический максимум. Его появление обусловлено тем, что повышение температуры, увеличивая давление водяного пара и аммиака, одновременно снижает дополняющее парциальное давление окиси углерода. Вид подобной зависимости при давлении 6,28 *Мн/м²* (64 *ат*) показан на рис. 135.

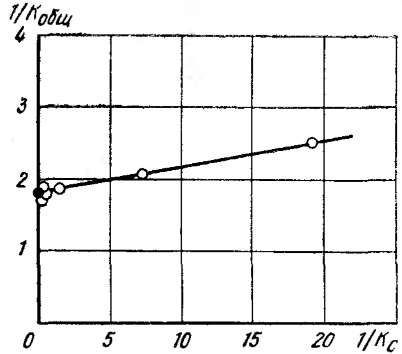


Рис. 134. Кинетика восстановления никеля окисью углерода в смешанном режиме. Определение коэффициентов массопередачи

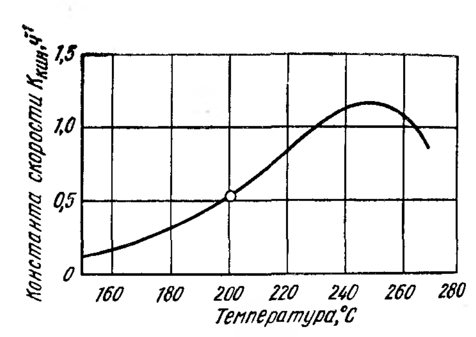


Рис. 135. Изменение скорости восстановления никеля окисью углерода в изобарических условиях в зависимости от температуры

Массопередача на границе жидкость—твердая фаза

Механизм массопереноса на границе жидкость — твердая фаза большей частью основан на предположении об образовании пограничного диффузионного слоя [2, 3, 20, 21, 24, 50, 51].

Полагая, что концентрация реагентов по толщине слоя меняется линейно, имеем:

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{D}{\delta}(C_т - C_ж)S = K_{диф}\cdot\Delta C\cdot S, \qquad (194)$$

где $C_т$ — концентрация вещества у поверхности;

$C_ж$ — то же, в общей массе раствора.

Интегрируя выражение (194), получаем

$$K_{диф}S\tau = \ln\frac{(C_s - C_0)}{(C_0 - C_\tau)}, \qquad (195)$$

где C_s — концентрация насыщения;

C_0 — начальная концентрация;

C_τ — концентрация вещества через время τ.

Уравнение (195) позволяет определить значение константы скорости массопередачи $K_{диф}$ и, располагая табличными значениями коэффициента диффузии D, оценить толщину пограничного слоя δ.

Как следует из общих уравнений диффузионного массообмена веществ [см. уравнения (196) и (197)], толщина пограничного слоя δ, равная

$$\delta = \alpha^{-1}\cdot Re^{-m}\cdot Pr_д^{-n}\cdot \Gamma^{-t}\cdot d,$$

$$\delta = \alpha^{-1}\cdot Re_м^{-m}\cdot Pr_д^{-n}\cdot \Gamma^{-t}\cdot d,$$

является сложной функцией гидродинамической обстановки и физических свойств перемешиваемой среды. По сообщениям различных авторов, ее значение колеблется от 0,5 до 500 *мкм* [24].

Таблица 51

Изменение скорости растворения каменной соли в зависимости от размера кристаллов

Размер кристаллов *мм*	Константа скорости растворения $K_{диф}$, *м/ч*	Относительная скорость %
1,9	0,298	100
3,3	0,310	104
4,4	0,340	114
5,9	0,358	120
7,7	0,406	136

При обработке пульпы взвешенные в ней частицы твердого материала увлекаются жидкостью с различными скоростями. Сильные турбулентные пульсации жидкости увлекают частицы вместе с прилегающими к ним слоями раствора. Если плотность частиц отлична от плотности жидкости, то это увлечение не может быть полным. Слабые пульсации не захватывают частиц, и тогда крупные зерна ведут себя подобно неподвижным твердым телам. В этом случае следует ожидать изменения констант скорости $K_{диф}$ с изменением размера частиц δ.

Имеющиеся экспериментальные данные хорошо согласуются с приведенными выше суждениями, но одновременно показывают на существование более сложных зависимостей. В общей оценке изменение величины $K_{диф}$ от размера частиц δ оказывается сравнительно небольшим. Так, например, при растворении кристаллов каменной соли в аппарате с пропеллерной мешалкой при $Re_м = 75\,000$ [48] увеличение размеров кристаллов в 4 раза повышает скорость растворения соли всего лишь на 36% (табл. 51).

Практическое объяснение этого факта сводится к следующему. В инвариантных условиях опыта константа скорости диффузии $K_{диф}$ зависит от размера кристаллов и ее изменение описывается функцией $K'_{диф} = a_1\cdot x^{0,26}$. Одновременно, согласно выражению (195), скорость растворения зависит также от концентрации соли и,

следовательно, от величины загрузки q. Характер второй инвариантной зависимости следующий: $K''_{\text{диф}} = a_2 \cdot q^{-0,07}$. Суммарное влияние обоих факторов приводит к выражению

$$K_{\text{диф}} = K'_{\text{диф}} \cdot K''_{\text{диф}} = a_1 \cdot a_2 \frac{x^{0,26}}{q^{0,07}} = a_1 \cdot a_2 \left(\frac{x^3}{q}\right)^{0,07} \cdot x^{0,05} \approx a \cdot x^{0,05},$$

показывающему, что в условиях свободного растворения, т. е. независимого изменения параметров x и q, значение $K_{\text{диф}}$ мало зависит от

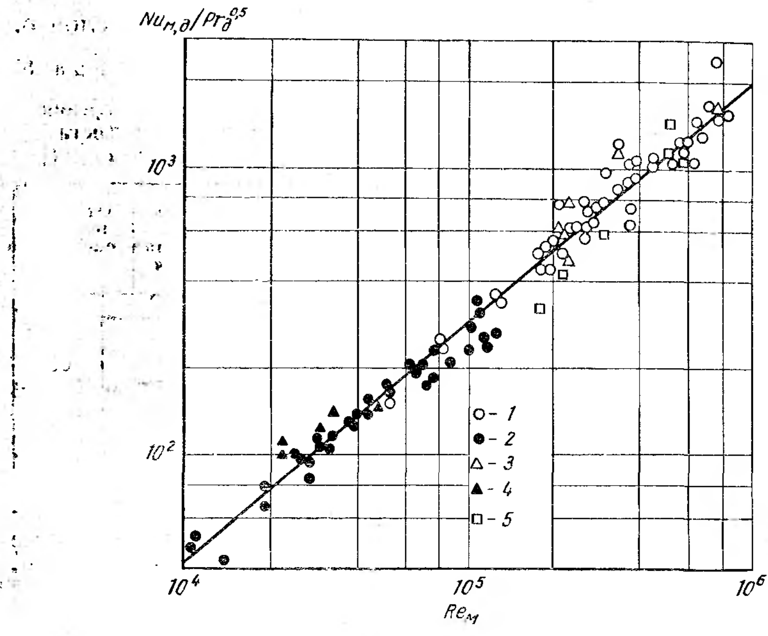


Рис. 136. Влияние гидродинамического режима на скорость растворения частиц различного диаметра (d, *мм*):

1 — H_3BO_3 в воде; 2 — то же, в 45%-ном растворе сахара, d = 0,86—3,33; 3 — C_6H_5COOH в воде; 4 — то же, в 45%-ном растворе сахара, d = 3,20—5,54; 5 — NaCl в воде, d = = 2,36—14,3

размера частиц. Аналогичные выводы были получены также и в других работах [7, 37, 40, 41]. На рис. 136 показаны, например, результаты опытов диффузионного растворения кристаллов и таблеток каменной соли, борной и бензойной кислот в аппаратах с турбинными мешалками [37]. В этом случае какого-либо влияния крупности материала на удельную скорость растворения обнаружено не было.

Для реакторов с механическими мешалками и пульповой загрузкой материала условия диффузионного массообмена веществ выражаются критериальными уравнениями [20—24]:

$$Nu_{\text{д}} = \alpha Re^m \cdot Pr_{\text{д}}^n \cdot \Gamma^t; \tag{196}$$

$$Nu_{\text{м. д}} = \alpha Re_{\text{м}}^m \cdot Pr_{\text{д}}^n \cdot \Gamma_{\text{м}}^t. \tag{197}$$

Таблица 52

Значение коэффициента m в уравнениях подобия массопередачи в системах жидкость—твердое тело

Аппаратурные условия	Процессы	Метод	Критерий Рейнольдса	m	Литературный источник
Аппараты с оценкой по обычному критерию Рейнольдса	Процессы диффузии (оценка внутреннего трения в жидкостях)	А	Ламинарный режим	0,0	[21]
	То же	А	Турбулентный режим	0,8	[21]
	»	А	Автомодельный режим	1,0	[21]
	Тепловые процессы (аналогия)	А, Э	>10 000	0,80	[23]
	То же	Э			
	Растворение в воде и в растворах хлористого натрия кристаллов каменной соли:				
	закрепленных	Э	—	0,79	[35]
	взвешенных	Э	5—300 *	0,86	[36]
	Автоклавное растворение:				
	никелевого штейна	Э	25 000—68 000	1,00	[45]
	искусственного осадка сульфида цинка	Э	25 000—68 000	1,00	[45]
	Растворение металлического цинка в уксусной кислоте	Э	5 000—120 000	0,57	[47]
	Автоклавное растворение:				
	файнштейна	Э	25 000—68 000	0,23	[45, 46]
	сульфида никеля	Э	25 000—68 000	0,11	[45, 46]
	халькопирита	Э	25 000—68 000	0,00	[45, 46]
	медного штейна	Э	25 000—68 000	0,00	[45, 46]
	сфалерита	Э	25 000—68 000	0,00	[45, 46]

Продолжение табл. 52

Аппаратурные условия	Процессы	Метод	Критерий Рейнольдса	m	Литературный источник
Аппараты с оценкой по модифицированному критерию Рейнольдса	Тепловые процессы (аналогия)	А, Э	—	0,67	[23]
	То же	Э	—	0,67	[42]
	»	Э	160 000—300 000	0,67	[49]
	Растворение в сосуде с турбинной мешалкой:				
	кристаллов каменной соли в воде	Э	10 000—100 000	0,833	[37]
	то же	Э	67 000—5 000 000	0,62	[78]
	бензойной кислоты	Э	10 000—100 000	0,833	[37]
	то же	Э	67 000—5 000 000	0,62	[78]
	борной кислоты	Э	10 000—100 000	0,833	[37]
	о-нитрофенола	Э	43 000—125 000	0,80	[76]
	бензойной и салициловой кислот в условиях внутренней задачи	Э	2 250—48 800	0,71	[38]
	тиосульфата натрия	Э	—	0,87	[39]
	бензойной и *о*-салициловой кислот в условиях внутренней задачи	Э	5 000—110 000	0,65	[50]
	Растворение в сосуде с турбинной мешалкой:				
	кристаллов бензойной кислоты в растворе едкого натра	Э	20 000—100 000	0,50	[40]
	борной кислоты	[illegible]	20 000—100 000	0,57	[41]

* Для частиц.

В табл. 52 представлены результаты аналитических и экспериментальных определений коэффициента m, относящиеся к различным условиям перемешивания. В диффузионной области наиболее надежное значение m равно 0,8. В автомодельной области, т. е. в условиях полного отсутствия диффузионного сопротивления, $m = 0$. Промежуточные значения $0 < m < 0{,}8$ отвечают существованию смешанного диффузионно-кинетического режима.

Для решения задач технического характера выражения (196) и (197) могут быть значительно упрощены. Если физические свойства технологического материала однородны, а аппараты геометрически подобны, то критерии $Pr_д$ и $Г$ постоянны и при оценке моделирования выпадают. Условно заменяя рабочую среду водой и принимая $m = 0{,}8$ для кинетически однородных систем, т. е. для условий $K_{диф.\,нат} = K_{диф.\,мод} = \mathrm{idem}$, из выражений (196) и (197) соответственно получаем:

$$d_{э.\,нат} = d_{э.\,мод}\left(\frac{Re_{нат}}{Re_{мод}}\right)^{0,8} = d_{э.\,мод}\left(\frac{W_{в.\,нат}}{W_{в.\,мод}}\right)^{4,0} \qquad (198)$$

и

$$d_{м.\,нат} = d_{м.\,мод}\left(\frac{Re_{м.\,нат}}{Re_{м.\,мод}}\right)^{0,8} = d_{м.\,мод}\left(\frac{n_{мод}}{n_{нат}}\right)^{1,3}. \qquad (199)$$

Выражения (198) и (199) позволяют определить конструктивные элементы новых аппаратов по результатам технологических испытаний геометрически схожих моделей. Анализ уравнений показывает, что с увеличением размеров сооружений скорость движения пульпы в автоклавах с винтовыми мешалками должна несколько возрастать, а скорость вращения мешалок обычного (турбинного) типа быстро снижаться. Подобные изменения гидродинамических условий должны учитываться при оценке и конструировании автоклавной аппаратуры

Кинетика реакций на поверхности

При отсутствии диффузионных сопротивлений скорости топохимических реакций выражаются уравнением

$$\frac{dm}{d\tau} = K_{кин}\cdot S\cdot C_1^a\cdot C_2^b\cdot C_3^c\ldots, \qquad (200)$$

где C_1, C_2, C_3 — концентрации реагирующих веществ;
a, b и c — эмпирические коэффициенты обычно дробного порядка [51, 52].

В большинстве случаев поверхностные реакции протекают активированно, т. е. с образованием промежуточных и неустойчивых активированных соединений, в которых молекулы исходных реагентов претерпевают значительную пространственную деформацию. Легко активизируются кислород, водород и некоторые другие газы (табл. 53). В частности, для кислорода, процесс перехода которого в активированное состояние выражается схемой

$$O_2 + 2* \rightarrow 2\cdot \underset{*}{O_{акт}},$$

Таблица 53

Классификация элементов по их адсорбционным характеристикам некоторых газов

Элементы	O_2	CO	H_2	CO_2	N_2
Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Re	А	А	А	А	А
Ni, Co	А	А	А	А	Ф
Ir, Rh, Pd, Pt	А	А	А	Ф	Ф
Al, Mn, Cu, Ag	А	А	АФ	Ф	Ф
Li, Na, K	А	А	Ф	Ф	Ф
Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, As, Sb, Bi	А	Ф	Ф	Ф	Ф
S, Se, Te	Ф	Ф	Ф	Ф	Ф

Примечание. А — активная сорбция, Ф — физическая сорбция.

где * представляет собой единичный адсорбционный центр, поверхностная концентрация атомарного кислорода равна

$$[O_{акт}] = K_{кин}\sqrt{p_{O_2}}$$

и скорости топохимических реакций, например в процессах окислительного выщелачивания, пропорциональны давлению кислорода в степени 0,5. Аналогичный вывод может быть сделан и для процессов восстановления металлов водородом. Так как скорость диффузионного массопереноса прямо пропорциональна давлению, то в смешанных кинетических условиях величина показателя степени n в уравнении $dm/d\tau = f(p_г^n)$, т. е. порядок реакции может служить мерой приближения к тому или другому кинетическому режиму.

Для зерненного материала простой изометрической формы (шар, куб, октаэдр и др.) изменение размера частиц в процессах выщелачивания может быть определено по уравнению

$$x = x_0 - \frac{2K_{кин}M\tau}{10^3 a\rho}, \qquad (201)$$

где x — диаметр частицы, $м$;
x_0 — размер исходных частиц, $м$;
$K_{кин}$ — константа поверхностной скорости реакции, $г\text{-}атом/(м^2 \cdot ч)$;
M — атомная масса растворяющегося элемента;
τ — продолжительность процесса, $ч$;
a — долевое содержание элемента в материале;
ρ — плотность материала, $кг/м^3$.

Соответственно продолжительность полного растворения частиц τ_0 равна

$$\tau_0 = \frac{10^3 a\rho}{2K_{кин}M} x_0. \qquad (202)$$

При пульповой загрузке дисперсного материала изменение состава раствора при выщелачивании выражается уравнением

$$C_\tau = \frac{2qK_{кин}}{10^3\rho V}\left(\frac{3\tau}{x_0} - \frac{6M\cdot K_{кин}\tau^2}{10^3 a\cdot\rho\cdot x_0^2} + \frac{4M^2K_{кин}^2\tau^3}{10^6 a^2\cdot\rho^2\cdot x_0^3}\right), \qquad (203)$$

где C_τ — изменение концентрации вещества, $г\text{-}атом/л$, в единицах которого выражена константа скорости $K_{кин}$, $г\text{-}атом/(м^2\cdot ч)$;
q — содержание твердой фазы в исходной пульпе, $г$;
V — объем раствора, $л$.



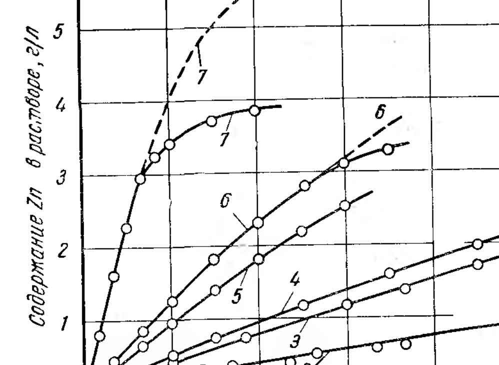
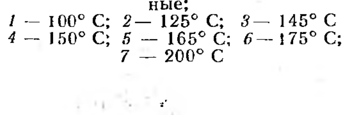


Рис. 137. Кинетика выщелачивания сфалеритового концентрата крупностью 75—85 мкм при p_{O_2} = 0,75 $Мн/м^2$ (7,5 $ат$) и числе Рейнольдса Re = 30 000:
——— экспериментальные данные; — — — — расчетные данные;
1 — 100° С; 2 — 125° С; 3 — 145° С; 4 — 150° С; 5 — 165° С; 6 — 175° С; 7 — 200° С



Уравнение (203) используют при изучении процессов, протекающих в кинетическом режиме [53].

На рис. 137 показана, например, подобная оценка кинетики окислительного выщелачивания сфалерита (x_0 = 0,000080 $м$; S = 0,1875 $м^2$; a = 0,470; ρ = 4000 $кг/м^3$; q/V = 12,5 $г/л$) при парциальном давлении кислорода 0,75 $Мн/м^2$ (7,5 $ат$). В данном случае отклонение экспериментальных данных от теории, наблюдаемое в конце выщелачивания, объясняется образованием на поверхности зерен сфалерита нерастворимых пленок, состоящих из элементарной серы и окиси железа.

Подобный анализ процесса легко выявляет границы и эффективность возникающего диффузионного торможения.

Преобразуя выражение (203) в бином вида $(1 - z)^3$, получаем

$$C_\tau = \frac{a\cdot q}{M\cdot V}\left[1 - \left(1 - \frac{2M\cdot K_{кин}\tau}{10^3 a\cdot\rho\cdot x_0}\right)^3\right].$$

Так как, согласно (203), $2MK_{\text{кин}}/10^3 a\rho x_0 = 1/\tau_0$, где τ_0 — продолжительность полного растворения частиц, то

$$C_\tau = \frac{aq}{MV}\left[1 - \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0}\right)^3\right].$$

При полном растворении материала предельная концентрация $C_п$ равна

$$C_п = \frac{aq}{MV},$$

и потому долевое извлечение вещества в раствор η_τ в момент τ составляет

$$\eta_\tau = \frac{C_\tau}{C_п} = 1 - \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0}\right)^3,$$

откуда

$$\omega = 1 - \eta_\tau = \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0}\right)^3 = (1 - T)^3. \qquad (204)$$

В уравнении (204) величина $T = \tau/\tau_0$ представляет собой продолжительность растворения, выраженную в безразмерных долях времени полного периода. Другая безразмерная величина $\omega = 1 - \eta_\tau$, называемая «функцией растворения», отвечает выходу (доли) нерастворившегося вещества. Обе эти функции широко используют при расчетах кинетики непрерывных гетерогенных процессов [85, 95].

Кинетика сопряженных реакций

В некоторых случаях кинетика автоклавных процессов определяется как скоростью диффузионного переноса, так и скоростью собственно химических реакций. Тогда концентрация реагента в общей массе раствора устанавливается на некотором среднем или компромиссном значении C'.

В таком режиме скорость диффузионного массопереноса, определяемая выражением

$$\frac{dm}{d\tau} = K_{диф}(C - C')S,$$

равна скорости собственно химического процесса:

$$\frac{dm}{d\tau} = K_{кин}C'^n S,$$

где n — порядок реакции.

Поэтому

$$K_{диф}(C - C') = K_{кин}C'^n. \qquad (205)$$

Уравнение (205) дает простые решения лишь для химических реакций первого порядка [20]. Они имеют следующий вид:

$$C' = \frac{K_{диф}C}{K_{диф} + K_{кин}} \qquad (206)$$

и

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{K_{кин}\cdot K_{диф}\cdot C\cdot S}{K_{диф} + K_{кин}} = K_{общ}\cdot C\cdot S. \qquad (207)$$

Как следует из уравнения (207), скорость сопряженных процессов также отвечает уравнению первого порядка по концентрации реагирующего вещества. Но в этом случае зависимость общей константы скорости $K_{общ}$ от параметров опыта приобретает уже другое, обычно компромиссное, значение. Экспериментальными признаками сопряженных процессов являются зависимость константы $K_{общ}$ от интенсивности перемешивания и аэрации, меньшие значения коэффициента m, лежащие в области $0 < m < 0{,}8$, а также пониженные значения кажущейся энергии активации обычно порядка 20—30 *кдж/моль* (4—7 *ккал/моль*).

Уравнение $K_{общ}$ приобретает более наглядный вид, если вместо самих констант скорости рассматривать их обратные величины. Тогда

$$\frac{1}{K_{общ}} = \frac{1}{K_{диф}} + \frac{1}{K_{кин}},$$

из чего следует, что общее сопротивление сопряженной реакции складывается из суммы диффузионного и химического «сопротивлений». При $K_{кин} \gg K_{диф}$ диффузионное сопротивление реакции велико, $C' \ll C$, и скорость суммарного процесса в основном определяется скоростью диффузии. При $K_{кин} \ll K_{диф}$ диффузионное сопротивление незначительно, $C' \approx C$, и реакция протекает в кинетической области. Количественная сторона таких смешанных режимов была рассмотрена выше на примере кинетики восстановления никеля окисью углерода.

Более сложна оценка сопряженных реакций при $n \neq 1$. В автоклавной технологии наиболее интересны режимы при $n = 0{,}5$, отвечающие широко распространенным процессам, протекающим с участием кислорода и водорода и тормозящимся более медленной стадией сорбции газа раствором. Для таких процессов аналогично имеем:

$$K_{диф}(p_г - p_г')S_{г,\,ж} = K_{кин}p_г'^{\,0,5}S_{ж,\,т},$$

где $p_г$ — давление реагирующего газа;
$p_г'$ — равновесная концентрация (давление) реагирующего газа в растворе;
$S_{г,\,ж}$ — поверхность раздела газообразной и жидкой фазы;
$S_{ж,\,т}$ — активная поверхность твердой фазы.

Выражая интенсивность аэрации в терминах сульфитных чисел, получаем:

$$aK_с(p_г - p_г') = K_{кин}p_г'^{\,0,5}S_{ж,\,т}, \qquad (208)$$

где a — коэффициент пропорциональности.

Наиболее просто это уравнение решается графически путем преобразования в безразмерный вид:

$$\frac{K_{\text{кин}} S_{\text{ж, т}}}{a K_c p_{\text{г}}^{0,5}} \left(\frac{p_{\text{г}}'}{p_{\text{г}}} \right)^{0,5} = 1 - \frac{p_{\text{г}}'}{p_{\text{г}}}$$

и построения графика вспомогательной функции $(p_{\text{г}}'/p_{\text{г}})^{0,5} = f\,(p_{\text{г}}'/p_{\text{г}})$ [20]. График вспомогательной функции строят при произвольно выбранных значениях $p_{\text{г}}$ и $p_{\text{г}}'$ в координатах $p_{\text{г}}'/p_{\text{г}}$ — $(p_{\text{г}}'/p_{\text{г}})^{0,5}$. Он представляет собой параболическую кривую, выходящую из начала координат (рис. 138).

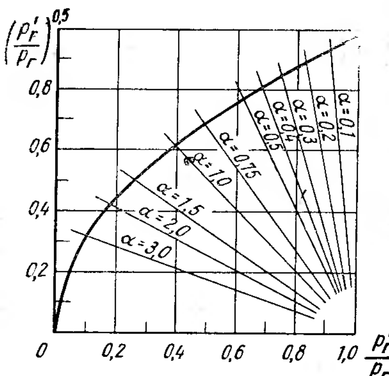


Рис. 138. График для определения действующей концентрации реагента $p_{\text{г}}'$ (г) в сопряженных процессах с порядком реакции 0,5

Второй и основной график строится в виде функции опытных параметров $\left(\frac{p_{\text{г}}'}{p_{\text{г}}} \right)^{0,5} = \frac{1 - p_{\text{г}}'/p_{\text{г}}}{\alpha}$, где

$$\alpha = \frac{K_{\text{кин}} S_{\text{ж, т}}}{a K_c p_{\text{г}}^{0,5}}.$$

Он представляет собой прямую, выходящую из точки с координатами $p_{\text{г}}'/p_{\text{г}} = 1$. На рис. 138 дана серия таких графиков, отвечающих значениям $\alpha = 0,1—3,0$. Точка пересечения параболического графика $(p_{\text{г}}'/p_{\text{г}})^{0,5} = f\,(p_{\text{г}}'/p_{\text{г}})$ и экспериментальной прямой $(p_{\text{г}}'/p_{\text{г}})^{0,5} = (1 - p_{\text{г}}'/p_{\text{г}})\,\alpha$ удовлетворяет обеим функциям и, следовательно, основному уравнению (208).

По графикам рис. 138 не трудно определить общий характер течения сопряженных процессов при $n = 0,5$ и общие условия смещения реакций в ту или иную кинетическую область. Низкие значения коэффициента α и соответствующие им высокие значения равновесной концентрации $p_{\text{г}}'$ отвечают режимам, близким к кинетическим. Как видно из уравнения коэффициента α, подобные режимы характерны при повышенных давлениях газообразного реагента. Повышение поверхностной скорости реакции, увеличение ее фронта, ухудшение условий аэрации и снижение давления газа смещают сопряженные процессы в диффузионную область.

Кинетика непрерывных процессов

Многие автоклавные процессы осуществляются при непрерывном потоке материалов. Такое аппаратурное оформление облегчает задачи механизации и управления и в большинстве случаев более выгодно в экономическом отношении.

Непрерывные процессы проводятся в системе последовательно соединенных реакторов, каждый из которых имеет индивидуальное устройство для перемешивания. Исходные материалы непрерывно загружаются в головной реактор, а получающиеся продукты также непрерывно выдаются из последнего реактора каскада.

В отличие от периодических процессов реакции в потоке проводятся при постоянных и установившихся условиях. В общем случае ими являются скорость загрузки материалов и реагентов, объемы реакционных масс в аппаратах, состав пульп и растворов, температура и давление, скорость выгрузки получающихся продуктов и др. Обычно скорость перемешивания в каждом реакторе намного превышает скорость основного потока, что обеспечивает быстрое и равномерное распределение реагирующих веществ по всему объему реактора. Ввиду этого концентрация веществ на выходе из аппарата практически равна концентрации в самом аппарате, а изменение концентраций от аппарата к аппарату происходит дискретно. В более простых технологических процессах оптимальные условия работы конструкций достигаются при полной однотипности всех реакторов. В более сложных условиях оптимальные экономические решения могут отвечать случаям различной продолжительности контакта, различным температурам, давлениям и различной технологической устойчивости [77, 85].

В непрерывном процессе, несмотря на идеальное смешивание по ступеням, отдельные элементарные объемы могут находиться в системе различное время. Часть элементарных объемов, перемещаясь в реакторах по более сложным и более протяженным траекториям, остается в каскаде в течение времени, превышающего среднее номинальное. Для другой части вещества продолжительность обработки оказывается меньшей номинального и технологическая завершенность реакции получается менее удовлетворительной. Эффективность реакции в элементах бóльшего «возраста» не может компенсировать ущерба, приносимого быстрым прохождением других частиц, что в целом ведет к снижению общего выхода. Степень «проскока» невыработанного материала быстро уменьшается с увеличением числа реакторов в каскаде, но может быть снижена до нуля лишь в теоретическом пределе. В этом отношении показатели периодического процесса коренным образом отличаются от результатов работы непрерывной системы. При равном номинальном времени пребывания реагентов в каскаде и в аппаратах периодического действия технологическая эффективность непрерывной системы будет всегда хуже показателей работы установки периодического действия.

Существующие представления о кинетике непрерывных процессов обычно основаны на понятии изменения «движущей силы процесса», т. е. изменения концентраций реагирующих веществ во времени [87, 90, 91], или на статическом учете возрастного поведения отдельных элементарных объемов [85, 87, 92—101]. В первом методе, применяющемся лишь для оценки кинетики гомогенных и псевдогомогенных реакций, используются общие кинетические характеристики,

которые связываются со скоростными показателями материальных потоков. Основа такой связи — составление материального баланса потока [32, 86, 88]. По второму методу в основном оценивается кинетика гетерогенных изотермических процессов, включающих реакции нулевого, первого и промежуточных порядков [85, 101].

Гомогенные процессы. В установившемся режиме для любого реактора каскада сохраняется материальный баланс реагирующих веществ, выражаемый уравнением

$$(C_{вход} - C_{выход})\, v = V \frac{dC}{d\tau},$$

из которого следует, что

$$C_{выход} = C_{вход} - \frac{V}{v} \cdot \frac{dC}{d\tau} = C_{вход} - \theta \frac{dC}{d\tau}, \tag{209}$$

где $C_{вход} - C_{выход}$ — разница концентраций рабочего вещества в поступающем и получающемся растворе;
V — объем реактора;
v — скорость подачи раствора;
θ — номинальное время пребывания раствора в реакторе;
$dC/d\tau$ — скорость реакции.

Для реакций нулевого, первого и второго порядков функция $dC/d\tau$ имеет вид:

$$dC/d\tau = K_0;$$

$$dC/d\tau = K_1 C;$$

$$dC/d\tau = K_2 C^2,$$

где K_0, K_1 и K_2 — константы скорости реакций;
C — концентрация рабочего вещества в реакторе.

Так как в данном случае $C = C_{выход}$, то для реакций нулевого порядка

$$C_{выход} = C_{вход} - K_0\theta, \tag{210}$$

для реакций первого порядка

$$C_{выход} = \frac{C_{вход}}{1 + K_1\theta} \tag{211}$$

и для реакций второго порядка

$$C_{выход} = \frac{1}{2K_2\theta}\left(\sqrt{1 + 4K_2\theta C_{вход}} - 1\right). \tag{212}$$

Для следующего реактора каскада $C_{выход\,1} = C_{вход\,2}$. Повторяя вышеприведенные рассуждения для каскада, состоящего из n реакторов, получаем:

при реакциях нулевого порядка

$$C_{выход\,n} = C_{вход\,1} - K_0\theta_1 - K_0\theta_2 \cdots - K_0\theta_n,$$

при реакциях первого порядка

$$C_{выход\,n} = \frac{C_{вход1}}{(1 + K_1\theta_1)\cdot(1 + K_1\theta_2)\ldots(1 + K_1\theta_n)}$$

и при реакциях второго порядка

$$C_{выход\,n} = \frac{C_{выход\,1}}{\varphi_n},$$

где $\varphi_n = \varphi_{n-1}\,(1 + K_2\theta\, C_{выход\,n}\varphi_{n-1})$ представляет собой дополнительную функцию аргумента $K_2 \cdot \theta \cdot C_{выход\,n}$ [87].

В каскаде, состоящем из реакторов равного объема:

$$\theta_1 = \theta_2 = \cdots = \theta_n = \theta.$$

Поэтому степень превращения вещества H_n, достигаемая в каскаде реакторов:

$$H_n = 1 - \frac{C_{выход\,n}}{C_{вход1}}, \tag{213}$$

составляет в случае реакций нулевого порядка

$$H_n = \frac{nK_0\theta}{C_{вход1}}, \tag{214}$$

при реакциях первого порядка

$$H_n = 1 - \frac{1}{(1 + K_1\theta)^n} \tag{215}$$

и при реакциях второго порядка

$$H_n = \frac{\varphi_n - 1}{\varphi_n}. \tag{216}$$

Величина $n \cdot K \cdot \theta$ называется «модулем каскада». Она включает в себя константу скорости реакции K, общую продолжительность пребывания потока в каскаде $n\theta$ и является удобной величиной при определениях оптимума аппаратурных условий [77, 87, 89]. Ниже рассматриваются принципы такого определения на примере процессов, протекающих по уравнению первого порядка.

На рис. 139 показано изменение степени превращения вещества H_n в функции от модуля каскада $nK_1\theta$ и числа реакторов n. При постоянных значениях модуля и, следовательно, постоянном общем объеме всех реакторов каскада степень превращения вещества закономерно повышается с увеличением числа ступеней. Для практики наиболее неудовлетворителен вариант одноступенчатого каскада, отличающийся наиболее низкими извлечениями и наивысшим общим объемом системы. Чрезмерное увеличение числа ступеней ($n > 10$) не влечет за собой значительных технологических преимуществ, а при $n = \infty$ каскадный вариант превращается в трубчатый реактор, показатели которого полностью равноценны показателям аппарата периодического действия.

На рис. 140 показана зависимость коэффициента использования объема реакторов, представляющего собой отношение объема аппаратов периодического действия к объему реакторов каскада равной

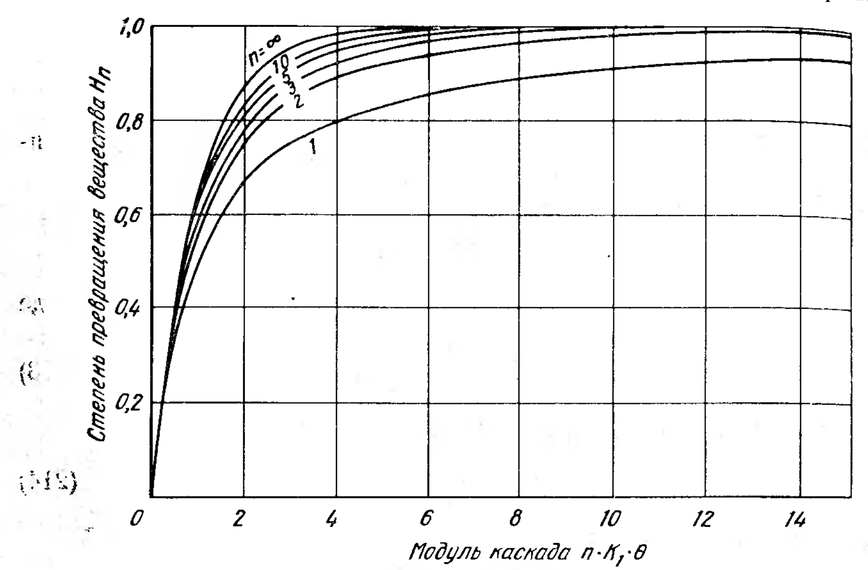


Рис. 139. Зависимость степени превращения вещества H_n, достигаемой в каскаде реакторов от модуля каскада $n \cdot K_1 \cdot \theta$ и числа реакторов в каскаде n

производительности, в функции от достигаемого превращения H_n и числа ступеней каскада. Согласно этим данным, достижение высоких значений H_n неизбежно связано со снижением эффективности использования и, следовательно, с увеличением объема аппаратов. Увеличение объема аппаратов особенно неблагоприятно для каскадов, состоящих из одной—трех ступеней.

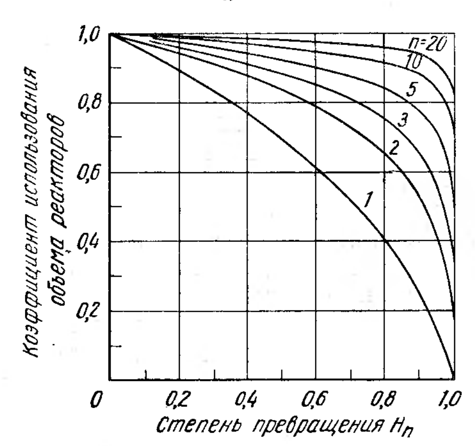


Рис. 140. Изменение коэффициента использования объема каскада в зависимости от достигаемой степени превращения H_n и числа реакторов в каскаде n (производительность каскада постоянна)

Рассмотренные соображения позволяют выбрать наиболее оптимальные соотношения, а уравнение (215) — рассчитать изменение состава раствора по отдельным ступеням. В таких расчетах основной величиной, определяющей технологические показатели, является значение константы скорости реакции K_1. Изменение показателей в каскаде происходит дискретно. Например, при осуществлении

реакции получения карбонила никеля в каскаде последовательных и однотипных реакторов (рис. 141) при $K_1 = 0{,}54$ $ч^{-1}$ и среднем времени пребывания раствора в реакторе $V/v = \theta = 3{,}8$ ч содержание никеля в растворе по ступеням равно: вход — 34,9; *1* — 11,4; *2* — 3,75; *3* — 1,23; *4* — 0,40 и *5* — 0,15 г/л. Кумулятивное извлечение никеля в карбонил (H_n) составляет: *1* — 0,673; *2* — 0,896; *3* — 0,965; *4* — 0,989 и 5 — 0,996. Соответственно этому также дискретно и пропорционально возрастает содержание карбонила никеля во встречном потоке окиси углерода. В данном случае оптимальное число рабочих реакторов в каскаде равно четырем.

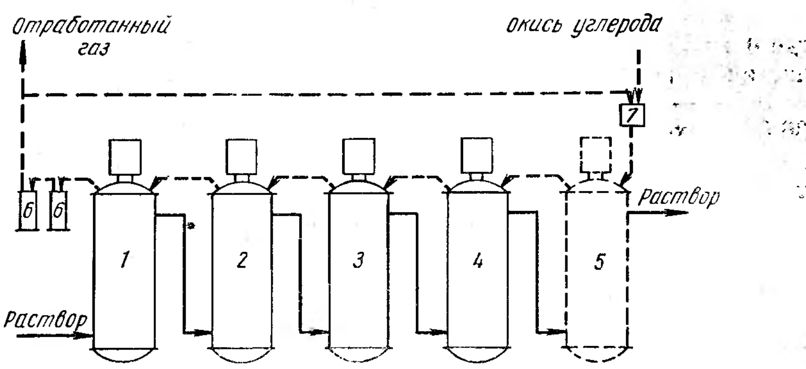


Рис. 141. Схема установки для получения карбонила никеля из растворов: *1—5* — реакторы; *6* — конденсатор; *7* — эжектор

Процессы, протекающие по режимам нулевого и второго порядка, рассчитываются аналогично. В сложных случаях, когда вид основной кинетической характеристики неизвестен, изменение состава раствора по корпусам может быть определено более простыми графическими методами [33, 89].

Гетерогенные процессы. Элементарные объемы гетерогенных смесей не образуют идеальных систем и их поведение не может описываться уравнениями, характерными для однородных растворов.

В настоящее время кинетику непрерывных гетерогенных процессов обычно выражают статистическими уравнениями, основанными на математической оценке вероятностей пребывания и продолжительности растворения частиц в движущемся потоке. По этим методам общий поток пульпы и реагентов гипотетически разделяется на большое количество элементарных объемов, реагирующих независимо друг от друга и пребывающих в системе различное время. При этом предполагается, что ввиду мгновенного смешивания свойства потока в каждом реакторе полностью однородны и идентичны со свойствами пульпы, выходящей из аппарата, что вероятность превращений исходного вещества не зависит от траекторий отдельных частиц в реакционной зоне, что сами частицы имеют правильную форму и их относительные кинетические характеристики (величины K) сохраняют свои постоянные значения, что температура и концентрации

реагентов по ходу потока также постоянны и устойчивы и др. В ряде случаев многие из этих упрощающих положений не выдерживаются и выводы статистического метода имеют лишь общий показательный характер.

Выводы статистического метода наиболее ценны для процессов выщелачивания [87, 92—101]. В этом случае, согласно теории вероятностей, доля потока элементарных частиц исходного материала y_1, задерживающаяся в системе, состоящей из одного реактора, в течение времени τ и больше равна

$$y_1 = e^{-\tau/\theta},$$

где $\theta = V/v$ представляет собой номинальное время пребывания частиц в реакторе. Предположив, что $\tau = \theta$, находим, что $y_1 = 0{,}368$ — в течение этого времени в реакторе задерживается лишь 36,8% исходных частиц с «возрастом» τ и больше. Остальная часть материала $1 - y_1$ проходит через реактор с возрастом частиц меньше $\tau = \theta$. Эта доля «проскока» частиц с возрастом τ и меньше равна

$$1 - y_1 = 1 - e^{-\tau/\theta}.$$

Выражение, определяющее распределение частиц по продолжительности их пребывания в реакторе, т. е. по их возрасту — $\Phi(\tau)$, называется «функцией распределения». Для систем с одним реактором функция распределения имеет вид

$$\Phi_1(\tau) = d(1 - y_1) = \frac{1}{\theta} e^{-\tau/\theta},$$

где τ — продолжительность контакта.

Дифференциальная скорость выхода непрореагировавшего материала равна

$$\Phi_1(\tau)\,\omega(\tau) = \frac{1}{\theta} e^{-\tau/\theta}\omega(\tau), \qquad (217)$$

где $\omega(\tau)$ — «функция растворения» исходного материала. В общем случае функция растворения представляет собой зависимость выхода (доли) нерастворившегося вещества от продолжительности периодического процесса, выраженной в безразмерных долях времени полного периода τ/τ_0 (см. с. 286). Практически функция растворения $\omega(\tau) = 1 - \eta(\tau)$, где $\eta(\tau)$ — «функция извлечения» в условиях периодического опыта.

Количество невыработанного материала, покидающего реактор, находится интегрированием уравнения (217) по всем возможным значениям τ. Для систем с одним реактором общее извлечение вещества в раствор равно

$$\mathrm{H}_1 = 1 - \frac{1}{\theta}\int_0^{\tau_0} e^{-\tau/\theta}\omega(\tau)\cdot d\tau, \qquad (218)$$

где τ_0 — продолжительность полного периода периодического выщелачивания.

Полученное выражение определяет показатели непрерывного процесса по данным периодического опыта, проведенного в сходных технологических условиях.

Во многих случаях расчеты по уравнению (218) могут быть сильно упрощены. Так, например, в процессах, контролируемых медленной сорбцией газа, функция извлечения $\eta(\tau)$ и функция растворения $\omega(\tau)$ обычно линейны и приближенно могут быть выражены

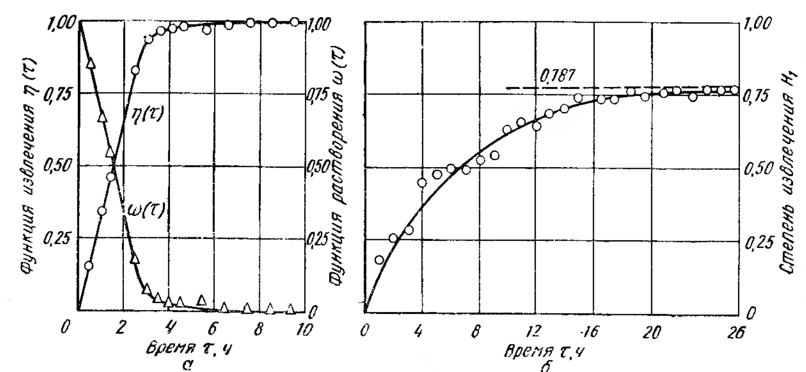


Рис. 142. Расчет окислительного выщелачивания сфалеритного концентрата при 200° С и парциальном давлении кислорода 1,0 *Мн/м²* (10 *ат*):
а — периодический процесс; *б* — начало непрерывного процесса ($\theta = 6$ *ч*; $K_c = 4{,}4$ *моль* Na_2SO_3/*л·ч·ат*; $Re_м = 200\,000$)

простыми уравнениями типа $\eta = a\tau$ и $\omega = 1 - a\tau$. Подставляя это значение $\omega(\tau)$ в уравнение (218) и интегрируя, получаем

$$\mathrm{H}_1 = e^{-\tau_0/\theta} + a\left[\theta - e^{-\tau_0/\theta}(\tau_0 + \theta)\right]. \qquad (219)$$

На рис. 142 изображен подобный пример окислительного выщелачивания сфалеритного концентрата, протекающего с получением растворов сульфата цинка. В периодическом процессе (рис. 142, *а*) практически полное растворение концентрата достигается за время $\tau_0 = 3{,}0$ *ч*, что определяет $a = 0{,}333$ $ч^{-1}$. При непрерывном процессе с номинальной продолжительностью выщелачивания $\theta = 6$ *ч* расчеты по уравнению (219) дают значение $\mathrm{H}_1 = 0{,}787$. Этот результат, показанный на рис. 142, *б* пунктирной линией, хорошо согласуется с прямыми экспериментальными данными. В данном случае причиной небольшого расхождения прямых и расчетных результатов является условное предположение о полном завершении реакций к концу расчетного времени $\tau_0 = 3$ *ч*.

Доля потока элементарных частиц y_n, задерживающаяся в системе из n реакторов в течение времени τ и больше, равна

$$y_n = e^{-\tau/\theta}\left[1 + \frac{\tau}{\theta} + \frac{(\tau/\theta)^2}{2!} + \frac{(\tau/\theta)^3}{3!} + \ldots \frac{(\tau/\theta)^{n-1}}{(n-1)!}\right],$$

где $\theta = V/v$ — номинальное время пребывания частиц в одном реакторе.

Зависимость величины y_n от безразмерного времени $\tau/n\theta$ и величины n показана на рис. 143. При постоянстве общей номинальной продолжительности выщелачивания $n\theta$ и, следовательно, общего

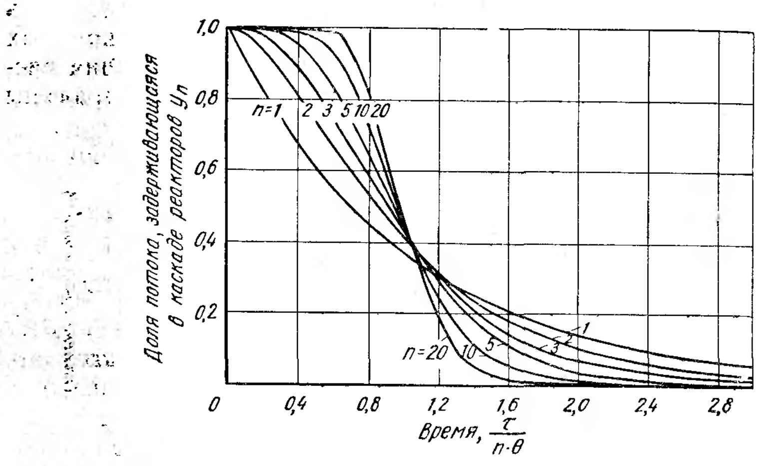


Рис. 143. Зависимость доли потока y_n с возрастом τ от безразмерного времени $\tau/n\cdot\theta$ и числа реакторов n

объема системы $nV = n\theta/v$ наименее удовлетворительные результаты наблюдаются в системах с одним реактором.

Для каскадов, состоящих из n реакторов, функция распределения имеет вид

$$\Phi_n(\tau) = d(1 - y_n) = \frac{\tau^{n-1}}{\theta^n (n-1)!} e^{-\tau/\theta}. \qquad (220)$$

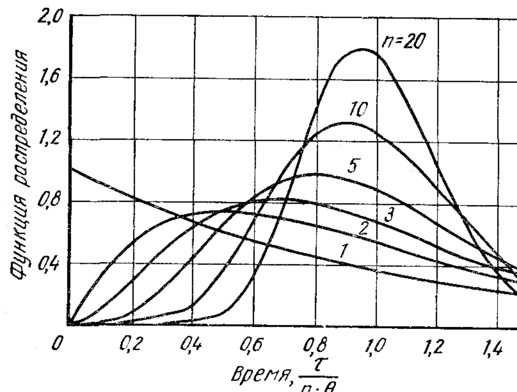


Рис. 144. Зависимость функции распределения частиц потока с возрастом τ от безразмерного времени $\tau/n\cdot\theta$ и числа реакторов n

Этой функции отвечают графики с максимумами при $\tau_{max} = \theta\,(n - 1)$ (рис. 144). Нетрудно видеть, что с увеличением числа ступеней вероятное время контакта τ_{max} постепенно приближается к среднему номинальному времени пребывания частиц в реакторе и что дифференциальная функция распределения $\Phi_n(\tau)$ в этом случае становится более компактной. Поэтому при большом числе реакторов в каскаде выбор реакторов равного объема является наиболее оптимальным. При небольших каскадах максимумы функции $\Phi_n(\tau)$ становятся расплывчатыми и небольшие преимущества, получающиеся при применении реакторов различного объема, не могут компенсировать очевидных неудобств, связанных с изготовлением, монтажем и эксплуатацией оборудования различного типа.

Соответственно суммарное извлечение в каскаде, состоящем из n реакторов, определяется выражением

$$H_n = 1 - \frac{1}{\theta^n (n-1)!} \int_0^{\tau_0} \tau^{n-1} e^{-\tau/\theta} \omega(\tau)\, d\tau. \qquad (221)$$

Область применения уравнения (221) может быть значительно расширена с переходом на безразмерный аргумент времени $T =$

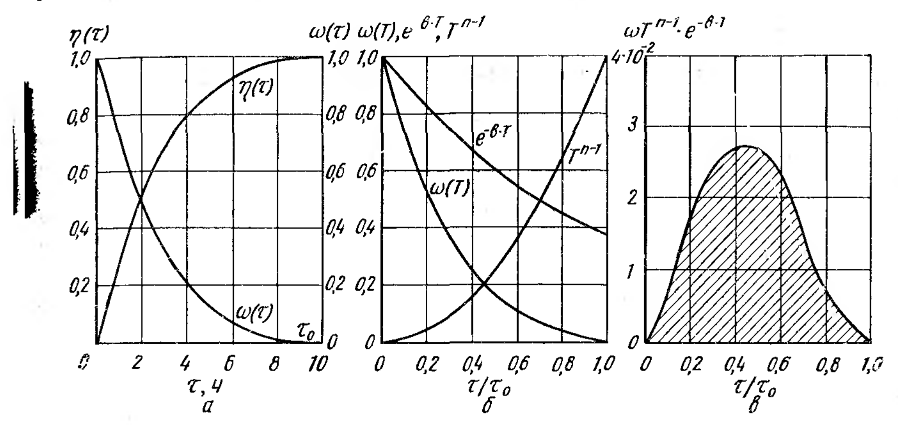


Рис. 145. Методика графического расчета показателей непрерывного процесса по данным периодического опыта:

а — показатели периодического процесса; б — вид функций T^{n-1}, e^{-bT} и $\omega(T)$ при $n = 3$ и $b = \tau_0/\theta = 1$; в — вид подынтегральной функции $T^{n-1}e^{-bT}\omega(T)$ и контур графического интегрирования

$= \tau/\tau_0$. Подобная замена придает функции растворения $\omega(T) = 1 - \eta(T)$ свойства инвариантности относительно концентрации и температур и упрощает моделирование. Как и ранее, новая функция растворения $\omega(T)$ является обобщенной кинетической характеристикой материала определенного гранулометрического состава и может быть выражена или аналитически или найдена из экспериментальных данных периодического опыта. Вводя также в уравнение (221) безразмерный симплекс $b = \tau_0/\theta$, получаем:

$$H_n = 1 - \frac{b^n}{(n-1)!} \int_0^1 T^{n-1} e^{-bT} \omega(T)\, dT. \qquad (222)$$

Если вид функций $\omega(\tau)$ и $\omega(T)$ известен или в тех случаях, когда экспериментальные данные могут быть аппроксимированы более простыми аналитическими выражениями, уравнения (221) и (222) позволяют выбрать оптимальное технологическое решение простым расчетным способом. Из-за большего объема работ подобные расчеты

выполняются на быстродействующих электронных вычислительных машинах. Когда функция ω (T) для аппроксимации сложна, а число вариантов ступеней каскада сравнительно невелико, интеграл уравнения (222) более просто решается графически. Методика графического решения показана на рис. 145. В этом случае расчет сводится к составлению таблицы значений функций T^{n-1} (T), e^{-bT} (T) и ω (T) [на рис. 145 вид функций T^{n-1} (T), ω (T) и e^{-bT} (T) при выбранных значениях n и b приводится для наглядности], определению подынтегрального произведения всех трех функций и последующего графического интегрирования полученного произведения. На рис. 145 величина интеграла уравнения (222) равна площади заштрихованной фигуры.

МЕТОДЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Цели и методы лабораторных исследований

Разнообразные задачи, решаемые при лабораторном изучении автоклавных процессов, большей частью сводятся к поисковым технологическим опробованиям, определению оптимальных условий процессов и получению опытных данных, необходимых для проектирования промышленных сооружений.

Поисковые исследования проводят с целью определения принципиальной возможности реакций и осуществляют в аппаратах небольшого размера. Такие опыты полезны в тех случаях, когда они позволяют заметить влияние основных технологических факторов.

Оптимальные условия протекания процессов определяют из изучения кинетики и механизма реакций и получения количественных зависимостей, создающих обобщенную картину реальной технологической операции. На этом этапе экспериментальные поиски завершаются получением кинетических уравнений, позволяющих экстраполировать полученные данные за пределы опытных режимов. Сами эксперименты ставят в условиях изменения лишь одной определяющей переменной и сохранения постоянства остальных параметров. При изучении гетерогенных процессов такие условия обеспечивают учетом поверхности загрузки и выявлением характера диффузионного сопротивления отдельных кинетических стадий. Тип лабораторного оборудования должен отвечать целям и задачам проводимых исследований.

Исследования, предпринимаемые для получения опытных данных, необходимых для проектирования промышленных сооружений, должны проводиться в условиях, моделирующих предполагаемые рабочие режимы. В этом случае требования по соответствию технологических параметров и объективному учету гидродинамических и аэрационных характеристик оборудования будут основными. Дополнительным требованием к методикам опытов является проведение экспериментов при одной независимой переменной.

Во многих случаях обобщение экспериментальных данных может быть осуществлено простыми графическими методами [52, 58, 59]. В основе таких методов лежит положение о существовании физико-химической зависимости скорости массопередачи от основных определяющих факторов, как например:

$$\frac{dm}{d\tau} = aVf\,(C_1^aC_2^b\ \ldots\ e^{-E/RT}S^pRe^m\ \ldots),$$

где C_1 и C_2 — концентрации реагентов;
E — кажущаяся энергия активации;
S — поверхность твердой фазы;
Re — критерий Рейнольдса;
a, b, p и m — неизвестные эмпирические коэффициенты.

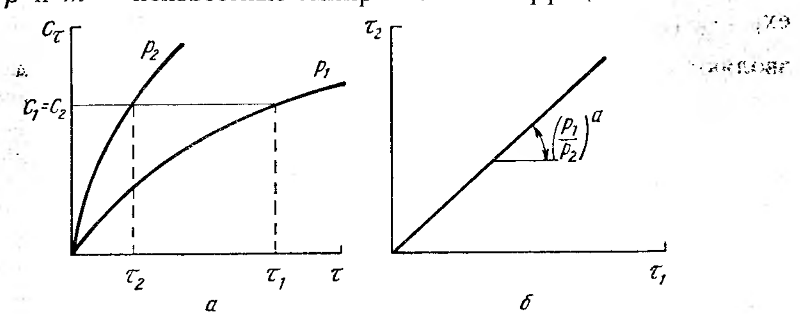


Рис. 146. Графическая обработка экспериментальных данных: *а* — экспериментальные данные; *б* — определение порядка реакции

В опытах с одной определяющей переменной соответственно имеем:

$$dC = a_1P^a\,d\tau, \quad (223)$$

$$dC = a_2e^{-E/RT}\,d\tau, \quad (224)$$

$$dC = a_3S^p\,d\tau, \quad (225)$$

$$dC = a_4Re^m\,d\tau, \quad (226)$$

где P, T, S и Re — определяющие переменные;
a, E, p и m — неизвестные постоянные коэффициенты.

Рассмотрим сущность графического метода на примере условий схемы (223). Интегрирование уравнения (223) при значениях определяющей переменной P_1 и P_2 дает

$$C_1 = a_1P_1^a\tau$$

и

$$C_2 = a_2P_2^a\tau.$$

Этим уравнениям соответствуют кривые, схематически показанные на рис. 146, *а*. В некоторые моменты τ_1 (в опыте с давлением P_1) и τ_2 (в опыте с давлением P_2) $C_1 = C_2$. Поэтому

$$\tau_2 = \tau_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^a, \quad (227)$$

Уравнению (227) отвечает линейный график (рис. 146, *б*), из наклона $(P_1/P_2)^a$ которого можно определить значение неизвестного коэффициента *a*.

Практически для выявления зависимости типа (223) необходима постановка двух опытов, отличающихся друг от друга лишь параметрами P_1 и P_2. Полученные экспериментальные данные изображаются графически в виде функций $C = f(\tau)$. Графики, отвечающие давлениям P_1 и P_2, пересекаются несколькими горизонталями с определением сопряженных значений τ_1 и τ_2. Последние используются для построения зависимости типа рис. 146, *б*.

В других схемах опыты проводят при T_1 и T_2, S_1 и S_2, Re_1 и Re_2 с определением наклонов графиков соответственно $\exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\right]$, $(S_1/S_2)^p$ и $(Re_1/Re_2)^m$. Эти построения позволяют определить значения *E*, *p* и *m*. Во всех случаях для получения надежных определений требуется высокая точность экспериментирования.

Если величины *a*, *E*, *p* и *m* известны, то рассмотренный графический метод позволяет предсказать кинетику изучаемого процесса в новых условиях.

Лабораторные конструкции и схемы

Лабораторные конструкции для исследований автоклавных процессов отличаются большим разнообразием. Многие из них, часто кажущиеся более простыми и удобными, в действительности не обеспечивают объективного изучения кинетики реальных процессов.

Для надежного определения технологических показателей, широкого изучения закономерностей и моделирования массопередачи лабораторные автоклавы должны обеспечивать оценку интенсивности аэрации и интенсивности перемешивания в объективных критериях подобия. Типовые конструкции и схемы таких устройств описаны ниже.

Наиболее удобным типом лабораторного автоклава является конструкция с винтовым перемешивающим устройством и бессальниковым электромагнитным приводом, предложенным Н. Е. Вишневским [54]. Автоклавы с сальниковым уплотнением вала имеют более низкие скорости вращения мешалок и в настоящее время не применяются.

На рис. 147 изображен автоклав емкостью 1 *л* [55], применяемый при поисковых исследованиях технологических процессов, протекающих при температуре до 300° С и давлении до 10 *Мн/м²* (100 *ат*). В этой конструкции для уменьшения нагрузок на крышку автоклава и ее болты принята бутылеобразная форма сосуда *1*, а защита двигателя *3*, *4* от теплового потока, идущего со стороны корпуса, обеспечивается узкой горловиной и дополнительным водяным холодильником, расположенным в теле верхнего фланца. Отвод

тепла от статора электродвигателя *3* осуществляется дополнительным водяным холодильником.

Перемешивающее устройство *2* состоит из винта, направляющего аппарата и диффузора, назначение которых заключается в формировании восходящего потока пульпы. В верхней части вала и экранирующей гильзы расположены якорь и система возбуждения тахогенератора *5*. Э. д. с. последнего измеряется чувствительным гальванометром, показания которого отградуированы в оборотах в минуту.

Корпус автоклава обогревается разъемной печью *7*. Установленная в ней термопара блокирована с контактным гальванометром. Управление работой автоклава осуществляется с манометрического и электротехнического пультов, установленных отдельно. Пробы, отбираемые через вентиль *6*, охлаждаются в змеевиковом холодильнике. Перемешивающее устройство работает от асинхронного двигателя при 2800 *об/мин*. Изменение интенсивности перемешивания и аэрации достигают установкой винтов с различным шаговым отношением. При полном заполнении сосуда водой скорость ее движения в кольцевом реакционном пространстве сосуда составляет 0,1—1,0 *м/сек*, что отвечает интенсивности перемешивания $Re = 3\,000 - 30\,000$. При высоких значениях критерия Рейнольдса твердые частицы и жидкость образуют равномерную суспензию, газы

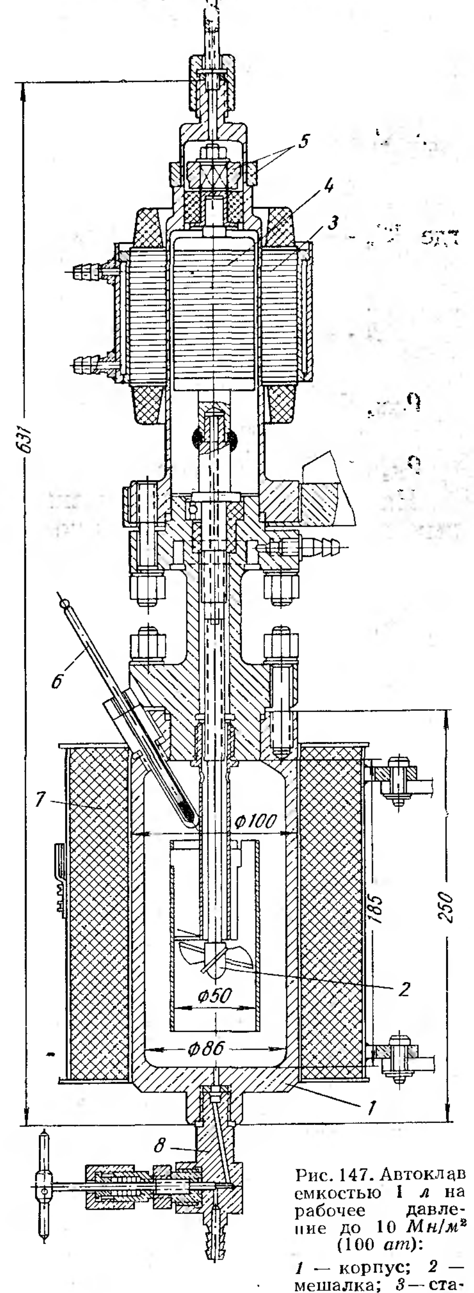


Рис. 147. Автоклав емкостью 1 *л* на рабочее давление до 10 *Мн/м²* (100 *ат*):

1 — корпус; *2* — мешалка; *3* — статор электродвигателя с водяным холодильником; *4* — ротор электродвигателя; *5* — тахогенератор; *6* — термометр (термистер); *7* — электропечь; *8* — вентиль для отбора проб

и раствор — пену, а несмешивающиеся жидкости — эмульсии. На рис. 149 показана схема установки для определения гидродинамических характеристик этой конструкции. Расчет скорости движения жидкости (воды) производится по уравнению

$$W_{в} = \sqrt{2gh \frac{\rho_{CCl_4} - \rho_{H_2O}}{1000 \cdot \rho_{H_2O}}}, \qquad (228)$$

где $W_{в}$ — скорость движения воды в кольцевом реакционном пространстве автоклава, *м/сек*;

g = 9,81 *м/сек²* — ускорение свободного падения;

h — динамический напор манометрической жидкости (четыреххлористого углерода), *мм*;

ρ_{CCl_4} = 1590 *кг/м³* — плотность жидкости (CCl_4) в микроманометре;

ρ_{H_2O} — то же, воды.

На рис. 149 изображена схема установки для снятия аэрационных характеристик. Исходные растворы должны содержать суль-

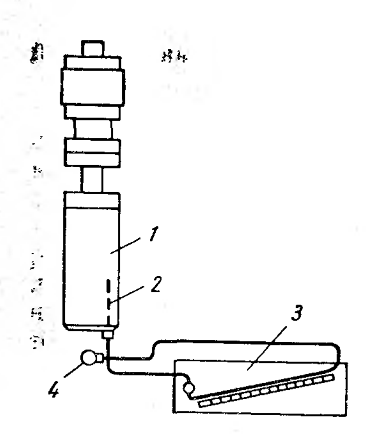


Рис. 148. Схема установки для определения скорости движения воды в автоклаве:
1 — автоклав; *2* — трубка Пито; *3* — микроманометр; *4* — груша для удаления воздуха

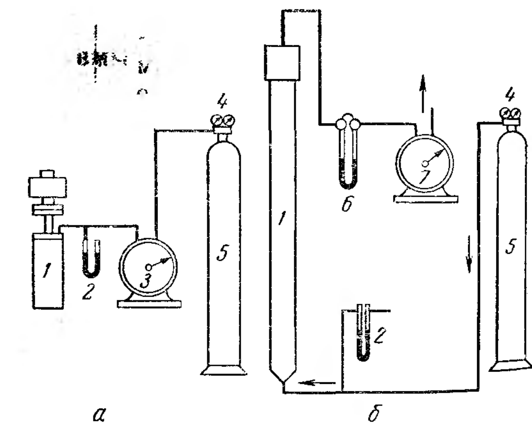


Рис. 149. Схемы установок для определения аэрационных характеристик:
а — на кислороде; *б* — на воздухе;
1 — автоклав; *2* — манометр; *3* — часы газовые; *4* — редуктор; *5* — баллон; *6* — реометр; *7* — счетчик

фита натрия 0,2—0,3 *моль/л*, сульфата меди 0,001 *моль/л*. Значения K_c и K_c' определяют или по скорости расходования кислорода, или по изменению состава раствора во времени. Величины K_c и M для автоклава емкостью 1 *л* показаны на рис. 150. Максимальная скорость массопередачи газообразных реагентов наблюдается при степени заполнения автоклава раствором 0,5—0,7.

На рис. 151 показан горизонтальный автоклав емкостью 25 *л*, применяемый для изучения технологических процессов, протекающих при температурах до 160° С и давлениях до 5 *Мн/м²* (50 *ат*) [55, 56]. В этой модели перемешивание пульпы осуществляется турбинными мешалками, вращающимися со скоростью около 2800 *об/мин*. При обычном соотношении $Г_{м} = D_{а}/d_{м} =$

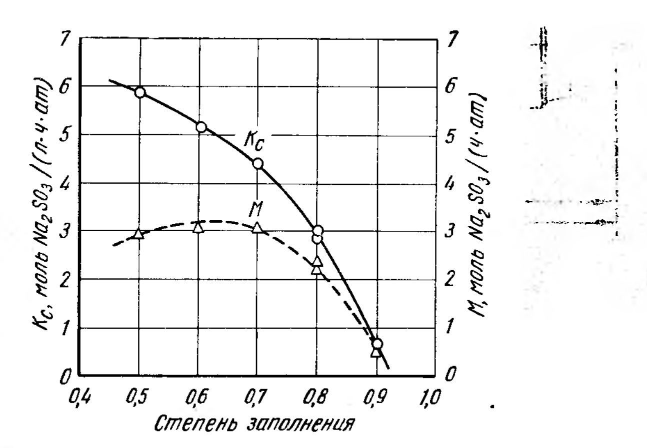


Рис. 150. Аэрационные характеристики автоклава емкостью 1 *л*

= 0,200/0,066 = 3 гидродинамический режим этого аппарата определяется значением водного модифицированного критерия Рейнольдса:

$$Re_{м} = \frac{nd_{м}^{2}}{\nu} = \frac{2800 \cdot 0{,}066^2}{60 \cdot 1{,}007 \cdot 10^{-6}} = 200\,000,$$

которое отвечает минимальным значениям степени турбулентности $Re_{м}$ = 180 000 в промышленных аэраторах [17, 57].

Аэрационные характеристики автоклава показаны на рис. 132, 133 и 152. Максимальная скорость массопередачи газообразных реагентов наблюдается при степени заполнения автоклава 0,5—0,8. Как следует из этих данных, аэрационные характеристики лабораторных автоклавов с винтовыми и турбинными мешалками примерно одинаковы. При равных расходах воздуха интенсивность аэрации, достигаемая в автоклавах этого типа, почти в 10 раз превышает показатели простых автоклавов с барботированием.

На рис. 153 показана типовая схема опытной лабораторной установки для технологических исследований [56]. Пульпу подают в автоклав специальным насосом с регулируемой производительностью. Готовый продукт периодически выпускается в камерный фильтрпресс.

В данном случае большой объем раствора и возможность его быстрой корректировки позволяют проводить технологические ис-

Рис. 151. Автоклав емкостью 25 *л* на рабочее давление до 5,0 *Мн/м²* (50 *ат*):
1 — мешалка; 2 — фланец; 3 — корпус; 4 — тахогенератор; 5 — статор электродвигателя с водяным холодильником; 6 — ротор электродвигателя

следования в точно заданных и регулируемых условиях. Такая методика обеспечивает получение надежной и объективной информации и возможность экстраполяции экспериментальных данных за пределы опыта.

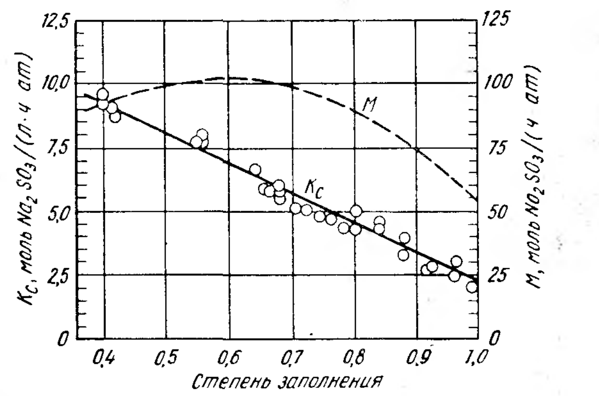


Рис. 152. Аэрационные характеристики автоклава емкостью 25 *л*

ПРОМЫШЛЕННОЕ ОФОРМЛЕНИЕ АВТОКЛАВНЫХ ПРОЦЕССОВ

Различные автоклавные операции и технологические схемы требуют различного аппаратурного оформления. Наиболее простые устройства применяются в процессах, протекающих без участия газовой фазы. В операциях окислительного выщелачивания и восстановления металлов, идущих с применением газообразных реагентов, используется более сложная аппаратура. Конструктивные особенности этих аппаратурных вариантов детально освещаются ниже.

Аппаратура процессов, протекающих без участия газовой фазы

К группе процессов, протекающих без участия газовой фазы, относятся способ получения глинозема К. И. Байера, автоклавно-содовое извлечение вольфрама, кислотное выщелачивание окисленных никелевых руд, извлечение марганца раскислением пиролюзита пиритом и др.

Технически наиболее полно и совершенно разработана аппаратура байеровского процесса, получившего широкое распространение в мировой алюминиевой промышленности.

Выщелачивание бокситов при повышенных температурах и давлениях производится в стальных автоклавах. В алюминиевой промышленности СССР в основном применяются автоклавы без мешалок, с подогревом и перемешиванием пульпы острым паром.

Автоклавы представляют собой сварные цилиндры со сферическими днищами (рис. 154). В верхней части расположены отверстия

Рис. 153. Схема опытной установки:

1 — автоклав; 2 — печь; 3 — термопара; 4 — термистер; 5 — термометр; 6 — уровнемер; 7 — тахогенератор; 8 — магнитный усилитель; 9 — регулятор скорости; 10 — индикатор уровня; 11 — логометр (тахометр); 12 — контактный гальванометр; 13 — самопишущий гальванометр; 14 — манометр; 15 — затвор; 16 — ресивер; 17 — редуктор; 18 — рампа; 19 — регулятор давления; 20 — вентиль; 21 — холодильник; 22 — бак для пульпы; 23 — насос; 24 — байпас; 25 — фильтрпресс; 26 — сборник фильтрата

для подачи бокситовой пульпы, манометр, предохранительный клапан и разгрузочная труба. Через нижнее днище подается острый пар для подогрева и перемешивания пульпы.

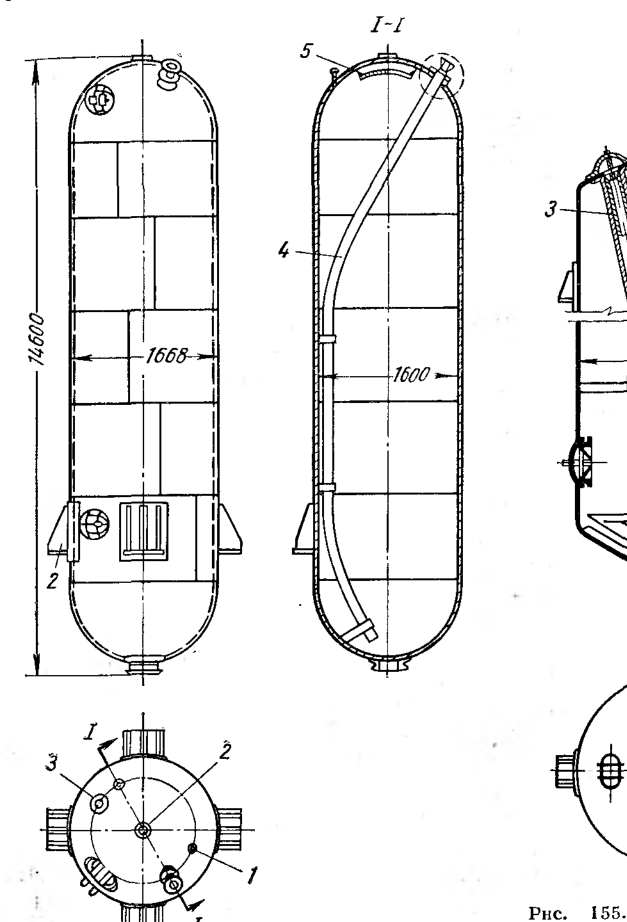


Рис. 154. Автоклав для выщелачивания бокситов:

1 — отверстие для манометра; 2 — отверстие для сдувки пара; 3 — отверстие для загрузки пульпы; 4 — разгрузочная труба; 5 — зонт

Рис. 155. Самоиспаритель второй ступени:

1 — трубка для выхода пара; 2 — инерционный каплеотделитель; 3 — загрузочная трубка; 4 — броневое устройство; 5 — патрубок для выпуска пульпы

На своей наружной поверхности автоклавы имеют слой тепловой изоляции. Размеры автоклавов бывают различные: диаметром от 1,6 до 2,5 *м*, высотой от 8 до 14 *м*.

Во время выщелачивания (варки бокситов) перемешивание осуществляют паром, который барботируется через пульпу и выводится через штуцер, расположенный в верхней части автоклава.

Барботажный пар используется для подогрева холодной пульпы. После окончания варки прекращают подачу пара и вытесняют пульпу из автоклава через разгрузочную трубу в самоиспаритель. Основная задача самоиспарителя — снижение давления и температуры до параметров, допускающих дальнейшую работу в обычных условиях. В самоиспарителе происходит отделение образовавшегося пара, который используется для подогрева растворов. Самоиспаритель представляет собой полый цилиндр со сферическим верхним и коническим нижним днищем (рис. 155).

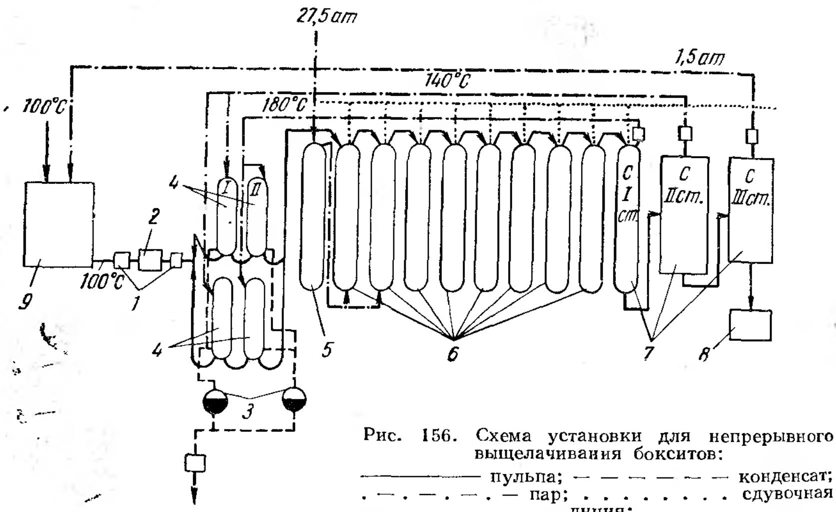


Рис. 156. Схема установки для непрерывного выщелачивания бокситов:
——— пульпа; — — — — конденсат; . — . — . — пар; . . . . сдувочная линия;
1 — воздушный компенсатор; *2* — поршневой насос; *3* — конденсационный горшок; *4* — подогреватель; *5* — буферный сосуд; *6* — автоклавы; *7* — сепаратор; *8* — приемная мешалка; *9* — мешалка для сырой пульпы

Пульпа поступает в самоиспаритель по трубе через верхнее днище. Выпуск пара осуществляют через патрубок в верхнем днище, а пульпы — через нижнее днище. В самоиспарителе ввиду интенсивного вскипания раствора часть пульпы увлекается паром. Для очистки отработанного пара в верхней части испарителя имеется инерционный каплеотделитель. В самоиспарителе давление пара снижается до 0,3 *Мн/м*² (3 *ат*).

Большим достижением в гидрометаллургии алюминия является разработка способа непрерывного высокотемпературного выщелачивания, осуществляемого в батареи последовательно соединенных автоклавов. Преимущества непрерывного выщелачивания следующие: отсутствие затрат времени на загрузку и разгрузку автоклавов, возможность непрерывного подогрева холодной пульпы в подогревателях, возможность перехода к более широкой автоматизации процесса и др.

Установка непрерывного действия (рис. 156) состоит из насоса, нагнетающего пульпу в автоклавную батарею, подогревателя, батареи последовательно соединенных друг с другом автоклавов и самоиспарителя для отделения пара от выгружаемой пульпы.

Для нагнетания пульпы в автоклавную батарею применяются тихоходные поршневые насосы, развивающие давление 2,5—3,5 *Мн/м*² (25—35 *ат*). Сначала пульпа поступает в батарею подогревателей. Предварительно во избежание выделения алюмосиликата натрия в подогревателях ее выдерживают в мешалке при температуре 95—100° С.

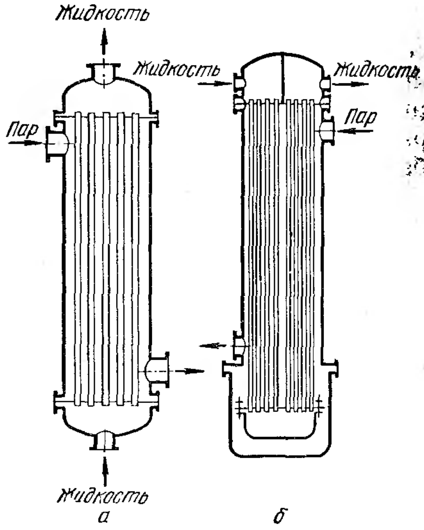


Рис. 157. Трубчатые подогреватели:
а — одноходовый; *б* — двухходовый

При переработке бемито-диаспоровых бокситов предварительный подогрев пульпы осуществляют до температуры 140—150° С. Более высокие температуры нецелесообразны из-за выделения труднорастворимых осадков алюмотитанокальция на греющих поверхностях теплообменников. Дальнейший подогрев пульпы до рабочей температуры осуществляется уже в самих автоклавах острым паром.

В качестве подогревателей обычно применяют трубчатые теплообменники (рис. 157), в которых по трубкам движется пульпа, а в междутрубное пространство подается пар.

Из подогревателей пульпа поступает в батарею автоклавов. В случае, когда применяется батарея из 10 последовательно соединенных автоклавов, два первых являются «греющими», остальные — «реакционными». В последнем автоклаве вследствие потерь тепла температура пульпы снижается до 210—215° С. На всем протяжении своего пути твердая фаза в пульпе находится во взвешенном состоянии, что обеспечивается высокой тониной помола и высокой вязкостью получаемых смесей.

По окончании выщелачивания пульпа поступает в сепараторы, работа которых описана выше. Наиболее целесообразным является организация процесса в несколько последовательных ступеней, что обеспечивает почти полную регенерацию тепла и получение пара требуемых параметров.

Применение непрерывного выщелачивания боксита позволяет осуществить автоматическое регулирование процесса, которое увеличивает производительность труда, уменьшает расход реагентов и повышает производительность установки.

Для выщелачивания бокситов при высоких давлениях принципиально возможно и иное аппаратурное оформление процесса. Так, например, автоклавы большой емкости могут быть заменены

толстостенными трубными автоклавами или более эффективными реакторами с кратковременным пребыванием в них пульпы. Вместо пара высоких параметров возможно использование высококипящих органических теплоносителей (ВОТ). В этом случае для нагрева и охлаждения пульпы целесообразно ставить трубчатые теплообменники, что приводит к предельно высокой рекуперации тепла. Более сложен вопрос о борьбе с зарастанием теплообменников алюмосиликатной и титанистой накипью.

Состав вольфрамовых продуктов, перерабатываемых автоклавно-содовым методом, и соответствующие технологические и аппаратурные схемы также отличаются большим разнообразием [71]. На рис. 158 показана одна из производственных схем извлечения вольфрама и молибдена, основанная на одностадиальном выщелачивании бедных материалов во вращающемся автоклаве. В этой схеме пульпу исходных материалов, содержащих 8—12% W и 1—6% Mo, готовят на оборотном растворе, предварительно укрепленном добавками соды. Правильно скорректированная пульпа имеет отношение т : ж = 1 : 3 — 1,4 и величину содового эквивалента порядка 2,5—3,0.

Песковым насосом *5* ее перекачивают в автоклав *7*, работающий в периодическом цикле. Автоклав (рис. 159) представляет собой цилиндрический сосуд с теплоизоляцией, вращающийся на массивных цапфах. Через одну из них производится загрузка и выгрузка пульпы и впуск острого пара. Через другую осуществляется привод и вращение автоклава. Сосуд изготовлен из котельной стали, имеет емкость около 10 $м^3$ и может работать при давлении до 2,5 $Мн/м^2$ (25 *ат*). Скорость вращения сосуда равна 8—15 *об/мин*.

Варку пульпы осуществляют при 200—225° С в течение 4—6 *ч*. В раствор переходит 90—95% W и Mo, концентрация которых возрастает соответственно до 35—40 и 10—20 $г/м^3$. Готовую пульпу выпускают в сепаратор *8* (см. рис. 158), работающий при атмосферном давлении, и далее передают на фильтрацию. Первый фильтрат используется в аналогичных схемах автоклавного выщелачивания богатых шеелитовых концентратов. При переработке богатых исходных материалов он направляется на очистку и извлечение молибдена и вольфрама. Твердые остатки от выщелачивания бедных материалов после тщательной промывки хвостов репульпацией перекачиваются в отвал.

Более сложно автоклавное оборудование для процессов с агрессивными средами. На рис. 160 изображена аппаратурная схема сернокислотного выщелачивания окисленной никелевой руды на заводе Моа [60—64]. В этом процессе руда, состоящая из минералов гетита (70—75%), гиббсита (10%), серпентина (2,5%) и кварца (25%) и содержащая 1,35% Ni, 0,146% Co, 46,5—47,5% Fe, 4,5—5,3% Al, 0,7—1,0% Mg, обрабатывается серной кислотой при температуре около 250° С и давлении 4,0 $Мн/м^2$ (40 *ат*). Дигерирование позволяет перевести в раствор 93—95% Ni и Co, которые затем извлекают обработкой растворов сероводородом.

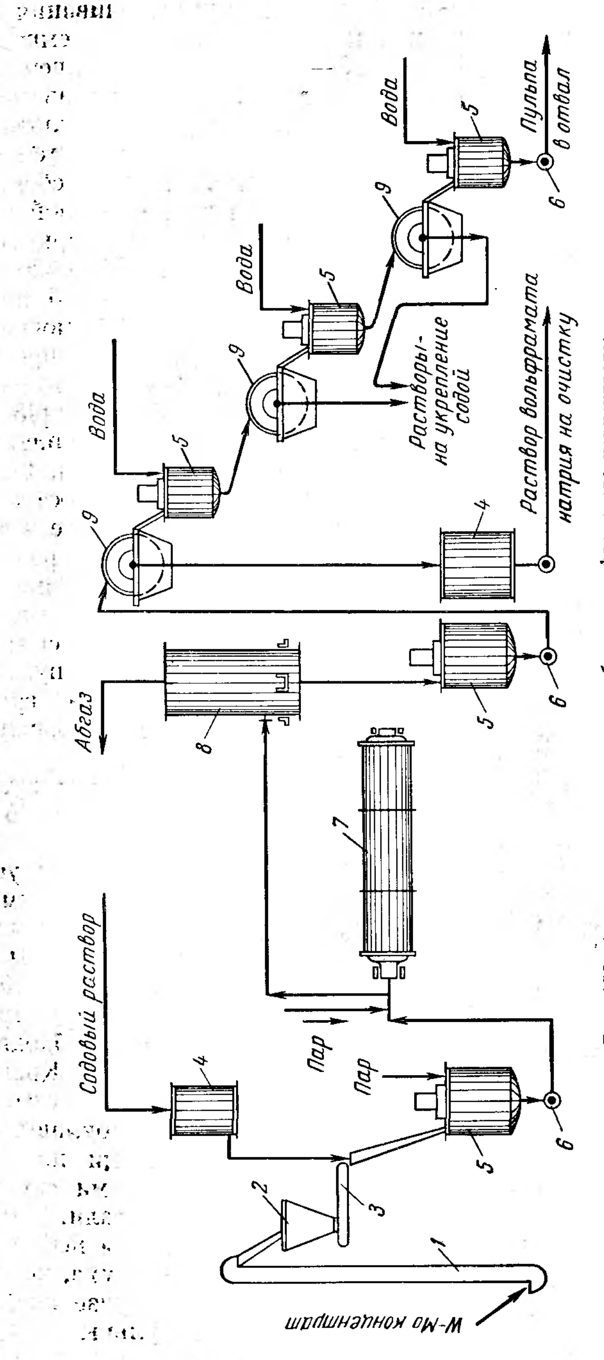


Рис. 158. Аппаратурная схема переработки вольфрамового концентрата:

1 — подъемник; *2* — бункер; *3* — питатель; *4* — сборник раствора; *5* — сборник пульпы; *6* — насос песковый; *7* — автоклав емкостью 10 $м^3$; *8* — сепаратор; *9* — вакуум-фильтр

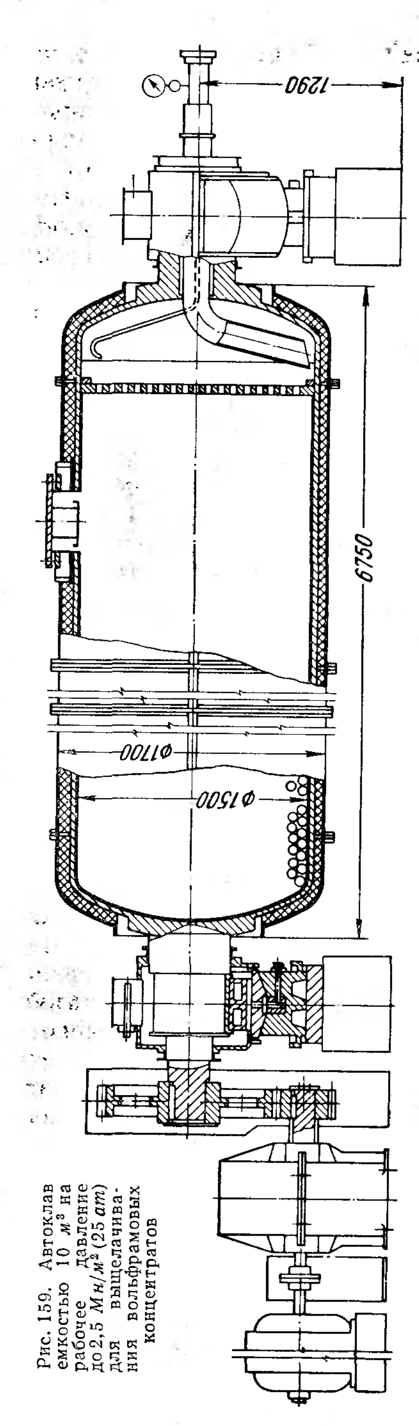


Рис. 159. Автоклав емкостью 10 $м^3$ на рабочее давление до 2,5 $Мн/м^2$ (25 *ат*) для выщелачивания вольфрамовых концентратов

В отделение выщелачивания рудная пульпа поступает с температурой 70—80° С и с содержанием твердого около 45%. Ее состав непрерывно контролируется по плотности в байпассной циркуляции путем взвешивания вспомогательного сборника *2*, установленного на весовой платформе. Из расходных сборников *1* пульпа со скоростью 300—320 $м^3/ч$ центробежными насосами *3* непрерывно подается в диафрагмовые насосы высокого давления *4*, производительностью до 114 $м^3/ч$ и развивающие напор до 4,5 $Мн/м^2$ (45 *ат*). Эти насосы имеют гидравлическую систему передачи давления. Основная поршневая группа работает на минеральном масле, которое в свою очередь воздействует на разделительную диафрагму, выполненную из кордной армированной резины. Поскольку число металлических деталей, контактирующих с пульпой, ограничено, а поршневая группа работает на масле, то эрозионный износ насоса незначителен.

Из диафрагмового насоса пульпа под давлением до 4,5 $Мн/м^2$ (45 *ат*) поступает в подогреватель *6* (см. рис. 160), где она контактирует с абгазом автоклавов *7* и свежим паром. Дополнительно пульпу подогревают в автоклавах *7* острым паром, имеющим температуру 315° С. Ввод пара в центральную трубу автоклава обеспечивает необходимое перемешивание пульпы. Крепкая серная кислота в количестве до 26 $м^3/ч$ подается в автоклавы специальными плунжерными насосами с фарфоровыми скалками по трубам из углеродистой стали. По тем же магистралям подается небольшое количество сжатого воздуха, которое позволяет в данном случае предотвратить попадание пульпы в сернокислотную линию.

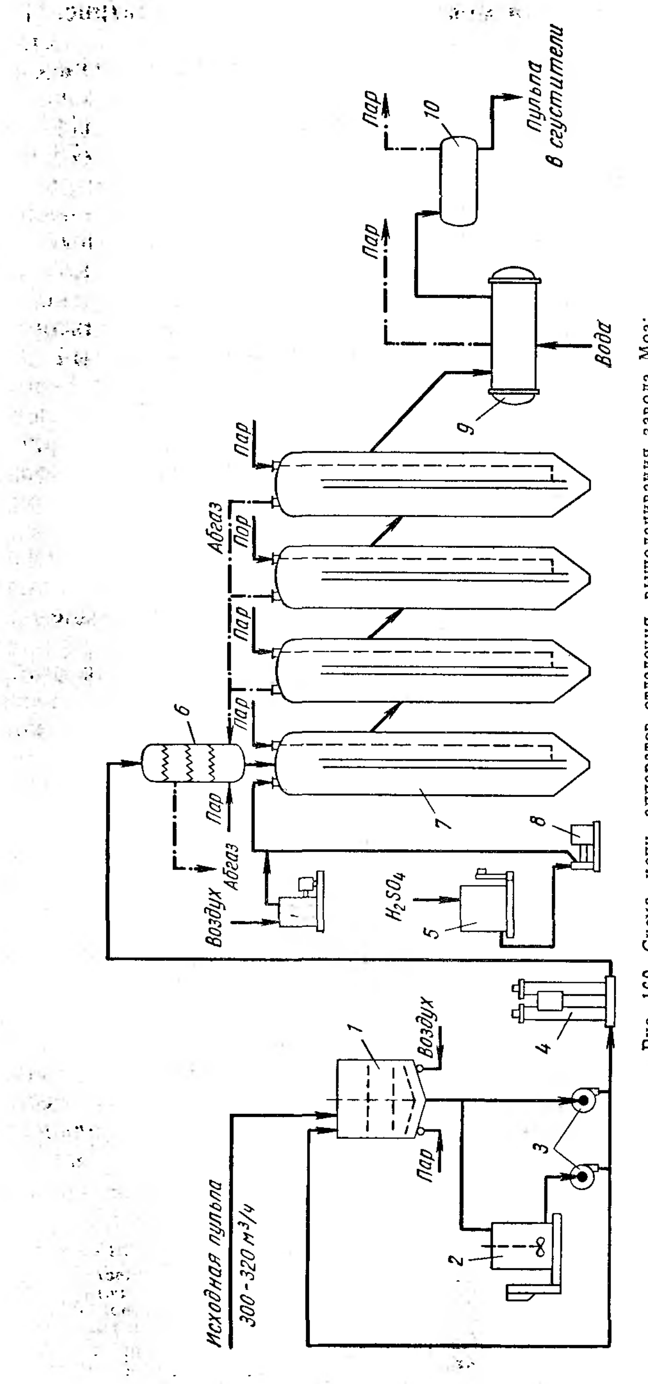


Рис. 160. Схема цепи аппаратов отделения выщелачивания завода Моа:
1 — сборник сырой пульпы; *2* — контрольные весы; *3* — насос центробежный; *4* — насос диафрагмовый; *5* — контрольные весы; *6* — подогреватель пульпы; *7* — автоклав; *8* — насос плунжерный; *9* — теплообменник; *10* — расширительный сосуд

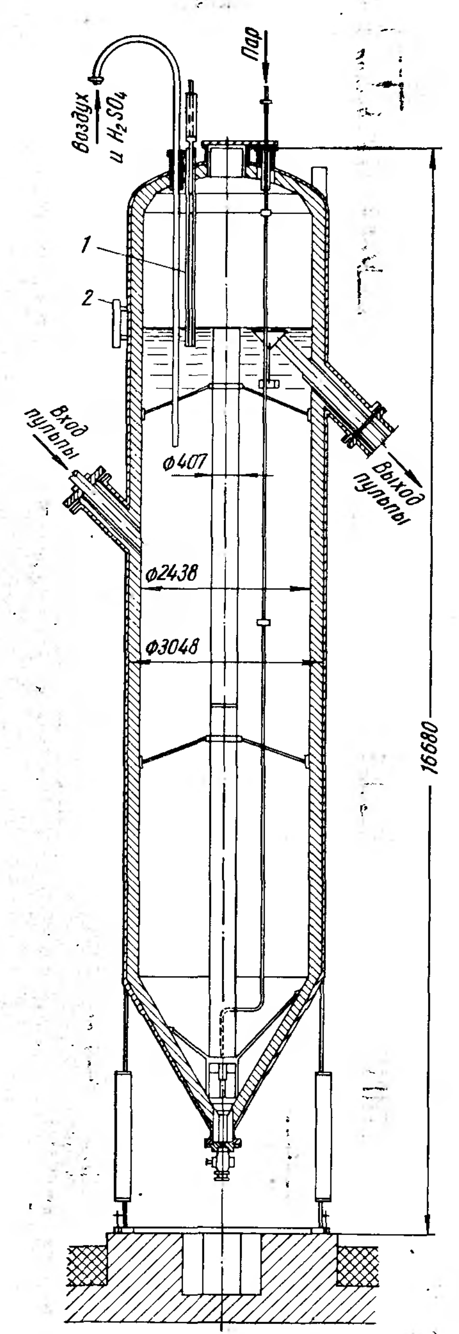


Рис. 161. Автоклав полезной емкостью 62 $м^3$ на рабочее давление 4,5 $Мн/м^2$ (45 *ат*) для выщелачивания окисленной никелевой руды растворами серной кислоты:

1 — радиационный уровнемер; *2* — датчик уровнемера

Корпус автоклава (рис. 161) выполнен из котельной стали и изнутри гомогенно освинцован (6 *мм*). Защитная футеровка состоит из кислотоупорного (114 *мм*) и углеродистого кирпича (76 *мм*). При принятых условиях работы кислотоупорный кирпич — нестойкий материал, подверженный растрескиванию. Углеродистый кирпич не растрескивается, но является плохим теплоизолятором. В этой системе углеродистый кирпич защищает кислотоупорный от коррозии и эрозии. В качестве связующего для кислотоупорного кирпича выбран фурфуриловый спирт, для углеродистого кирпича — цемент марки С-6. При температуре пульпы в реакторе 250° С нагрев наружной поверхности стального корпуса в среднем не превышает 110° С.

Все внутренние детали автоклава, а также патрубки штуцеров изготовлены из технического титана. Отдельные детали присоединения к внешним коммуникациям выполнены из сплава дюримет 20. При температурах ниже 135° С этот сплав обладает сравнительно удовлетворительной стойкостью, которая приблизительно в два раза превосходит стойкость стали 316. Последняя используется главным образом на участках с температурой ниже 100° С. Автоклав имеет полезную емкость около 62 $м^3$, что обеспечивает общую продолжительность выщелачивания 1,5 *ч*.

Автоклавы каждой секции собраны в группы по 4 шт. и имеют общую верхнюю площадку для обслуживания. Для монтажных и ремонтных работ каждый автоклав снабжен вспомогательным краном-укосиной. Работы по ремонту производятся через центральный люк в верхней сфере автоклава.

Примененное американскими конструкторами устройство для ввода крепкой серной кислоты в автоклав, состоящее из фторопластовой трубы, вставленной в титановую трубу, оказалось ненадежным: кислота через поры фторопласта проникала к титану и разрушала его.

В настоящее время используется разработанная кубинскими специалистами конструкция, представляющая собой трубу в трубе (обе изготовлены из титана), охлаждаемую водой и теплоизолированную углеродистым кирпичом, выполненным в виде цилиндрических блоков.

Перемешивание пульпы острым паром позволяет избежать многих трудностей, связанных с работой механических мешалок. Избыток пара выводится из автоклава и рационально используется для подогрева холодной пульпы. Однако при перемешивании паром скорость циркуляции пульпы составляет всего лишь около 1200 $м^3/ч$, что отвечает линейной скорости движения пульпы в реакционном пространстве автоклава около 0,062 *м/сек*. Такая скорость достаточна для предотвращения осаждения частиц руды, но не может обеспечить удовлетворительного смешивания пульпы с кислотой. Образующиеся местные концентрационные очаги обусловливают выделение плотных осадков основных солей на стенках аппаратуры. Необходимость частого удаления осадков этих солей приводит к большим простоям оборудования.

В результате частичного растворения рудного материала, его перекристаллизации и разбавления пульпы конденсатом содержание твердой фазы уменьшается до 30—33% и подвижность пульпы заметно возрастает. В рабочих условиях эффективная вязкость пульпы составляет около $5 \cdot 10^{-3}$ $н \cdot сек/м^2$ (5 *спз*). Эти свойства пульпы позволяют осуществить последующую регенерацию тепла в закрытых трубчатых теплообменниках. Более сложной задачей является проблема редуцирования давления.

Количество энергии, аккумулированное в нагретой и движущейся пульпе, очень велико. Снижение давления до атмосферного сопровождается выделением свободной энергии, отвечающей мощности около 20 *мвт*. Хотя только очень небольшая часть этой энергии превращается в механическую работу, все же нагрузка на редуцирующие и запорные устройства, учитывая высокие абразивные свойства рабочей пульпы, получается очень большой. В этом отношении действие горячей пульпы, состоящей из тонкой окиси железа, равноценно действию наждачной пасты, приготовленной на кислом растворе.

В схеме завода Моа рабочая пульпа предварительно охлаждается водой в трубчатых теплообменниках *9* (рис. 160) до температуры

125° С. При этом от пульпы отбирается около 75% тепловой энергии (по отношению к нормальной температуре кипения), в результате условия дальнейшего прохождения пульпы через редуцирующие устройства сильно упрощаются. Охлаждение пульпы в теплообменнике осуществляется с получением пара низкого давления, используемого на вспомогательных операциях. Во избежание большого эрозионного износа титановых трубок теплообменников скорость движения пульпы в них ограничивается 1,8 *м/сек*, что обеспечивает достижение приемлемых коэффициентов теплопередачи порядка 1600—1900 *вт/(м²·град)* [1360—1625 *ккал/(м²·ч·град)*] [63].

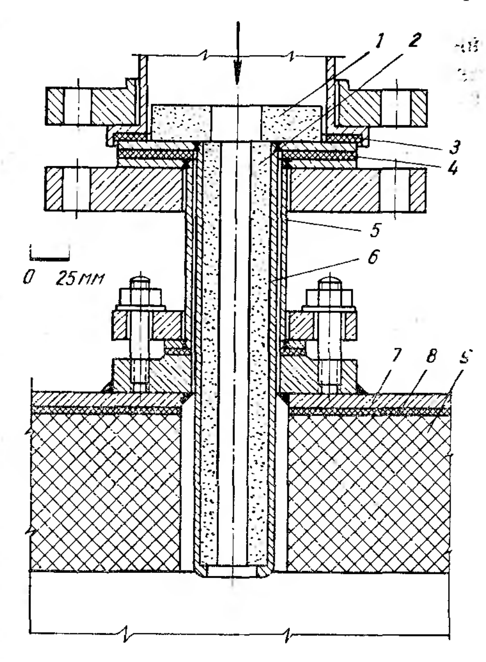


Рис. 162. Дроссель редуцирования давления пульпы:
1, 2 — втулки из плавленого глинозема; *3* — спиральная прокладка; *4* — асбестовая прокладка; *5* — патрубки из сплава дюримет 20; *6* — оправка из сплава дюримет 20; *7* — корпус расширительного сосуда (сталь 316ELC); *8* — неопреновая гидроизоляция; *9* — футеровка кирпичом из карбофракса

Редуцирующее устройство, перепускающее пульпу в расширительный сосуд *10*, работающий при атмосферном давлении (см. рис. 160), состоит из дросселя с проходным отверстием 15—20 *мм*, способного пропускать 85—90% всего потока пульпы (около 130 *м³/ч*) и параллельной байпассной линии с малым дросселем и запорным вентилем, регулирующим остальные 10—15% потока. Запорные вентили байпассных линий, действующие по принципу «стоп—пуск», автоматически связаны с радиационными уровнемерами, установленными в последних (четвертых) автоклавах каждой секции.

Устройство редуцирующего дросселя, установленного на верхнем штуцере расширительного сосуда *10*, показано на рис. 162. Рабочие детали дросселя — алундовые втулки *1* и *2* закреплены в съемном патрубке *3* из сплава дюримет *20*. Верхняя втулка *1* с отверстием, несколько большим, чем у втулки *2*, защищает оправку *6* и патрубок *5*. Струя пульпы, вылетающая из дросселя со скоростью около 70 *м/сек*, направляется в слой кипящей пульпы. Такое гашение кинетической энергии струи предохраняет футеровку расширительного сосуда от разрушения.

Далее пульпа по схеме передается на разделение и промывку в противоточную систему сгустителей. Раствор после выщелачивания содержит 5,95 *г/л* Ni, 0,64 *г/л* Co, 0,80 *г/л* Fe, 2,30 *г/л* Al,

1,98 *г/л* Mn, 2,76 *г/л* Mg, 0,30 *г/л* Cr, 0,11 *г/л* Cu, 0,18 *г/л* Zn, 28—30 *г/л* H_2SO_4.

Основная задача контролирования процесса — пропорционирование расхода руды и кислоты. Эти расходы определяются счетчиками, установленными на пульповом и кислотном насосах. Они позволяют регулировать и поддерживать заданное соотношение с точностью ±0,5% (абсолютных) при расходе кислоты около 22—23% от массы сухой руды.

Аппаратура процессов, протекающих с участием газообразных реагентов

К группе процессов, протекающих с участием газообразных реагентов, относятся способы окислительного выщелачивания различных сульфидных и арсенидных материалов, операции восстановления металлов водородом и окисью углерода и др. Так как диффузионное сопротивление на стадии растворения газов велико, а затраты энергии на сжатие газов значительны, то в этом случае к автоклавной аппаратуре чаще всего предъявляются требования достижения высокой интенсивности аэрации. В большинстве случаев эти требования удовлетворяются выбором аппаратов с принудительной диспергацией газа механическими мешалками.

Промышленные автоклавы для процессов, протекающих с участием газовой фазы, имеют объемы 10—130 *м³* и работают при давлениях 4,0—5,0 *Мн/м²* (40—50 *ат*). Так как рабочие среды в большинстве случаев агрессивны, то детали аппаратов выполняются из специальных высоколегированных сталей и сплавов, ковкого титана и других качественных материалов. В некоторых случаях внутренняя поверхность автоклавов футеруется керамическими изделиями.

На рис. 163 изображен автоклав конструкции А. С. Ноздровского и А. Г. Левковича, используемый для отработки различных процессов окислительного выщелачивания в полупромышленных условиях. Автоклав может работать при температурах до 220° С и давлениях воздуха или кислорода до 3,0 *Мн/м²* (30 *ат*). Он представляет собой горизонтальный футерованный сосуд с размерами 0,788×3,577 *м*, разделенный перегородками на четыре сообщающиеся секции. В каждой из них имеется турбинная мешалка диаметром 0,25 *м* и внутренний змеевиковый холодильник с поверхностью теплообмена 0,532 *м²*. Интенсивность перемешивания пульпы можно регулировать в пределах $Re_{м, в} = 0,2 - 1,0 \cdot 10^6$, а интенсивность аэрации $K_с$ менять от 1 до 5 *моль* Na_2SO_3/*л·ч·ат*.

Все металлические детали автоклава, соприкасающиеся с раствором, изготовлены из технического титана ВТ1. Выбор этого материала обеспечивает устойчивую работу агрегата в сильно агрессивных средах, получаемых, например, при окислительном выщелачивании халькопирита и сфалерита, при окислении растворов ферросульфата и феррохлорида кислородом, при высокотемпературном кислотном растворении сульфидов и т. д.

Рис. 163. Автоклав емкостью 1,75 $м^3$ на рабочее давление до 3,0 $Мн/м^2$ (30 *ат*):

1 — штуцер подачи пульпы; 2 — штуцер для отбора проб; 3 — штуцер выхода абгаза; 4 — уровнемер; 5 — штуцер выпуска пульпы; 6 — штуцер подачи газа

На рис. 164 показана аппаратурная схема автоклавного отделения по окислительному выщелачиванию никель-кобальтовых штейнов. Кусковой штейн плавильного цеха, содержащий 28—32% Ni, 4—6% Co, около 40% Fe и 23% S, дробят и измельчают до крупности 74 *мкм*. Пульпа с отношением т : ж = 1 : 3,5 — 1 : 4 насосами ХПР-5/30 подается в автоклавы емкостью по 15 $м^3$, работающие при 130—160° С и давлении 1,0—1,5 $Мн/м^2$ (10—15 *ат*). Автоклав (рис. 165) представляет собой горизонтальный сосуд диам. 1,74 и длиной 7,00 *м*, снабженный четырьмя турбинными мешалками диаметром 0,50 *м*, вращающимися со скоростью 410 *об/мин*. Нижнее крепление мешалок сокращает длину консольных валов аэраторов и повышает надежность работы торцовых уплотнений. В то же время это конструктивное решение затрудняет эксплуатацию автоклавов, так как не позволяет производить ремонт перемешивающих устройств без предварительного освобождения аппарата от пульпы. Герметическое уплотнение валов получают с помощью пары графит — стеллит. Для дополнительной защиты графита от истирания во все уплотняющие устройства мешалок нагнетают

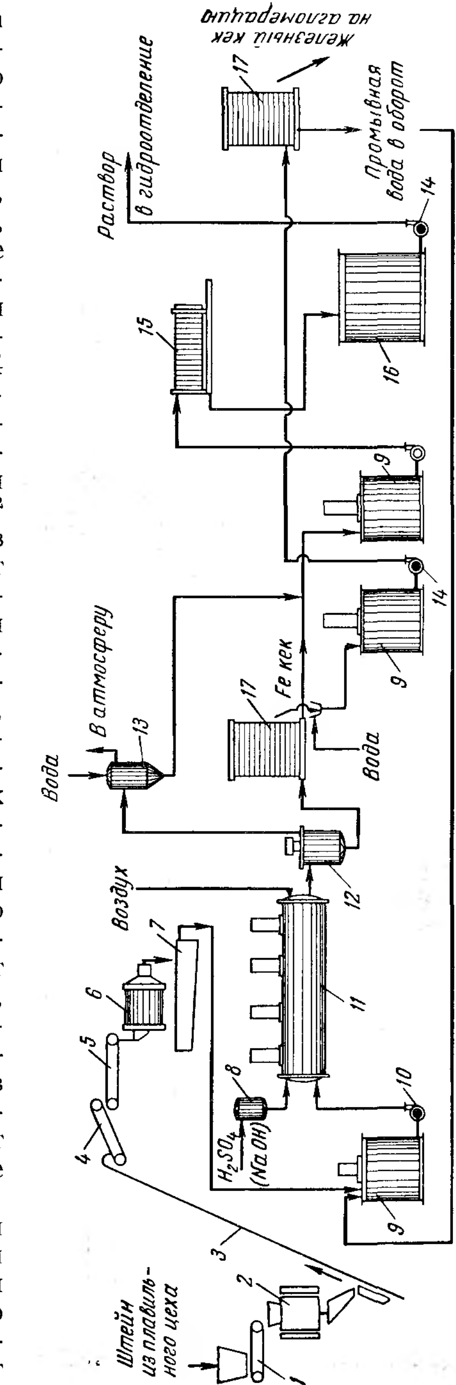


Рис. 164. Аппаратурная схема отделения окислительного выщелачивания никель-кобальтовых штейнов:

1 — питатель; 2 — дробилка; 3 — подъемник; 4 — дозатор; 5 — транспортер; 6 — мельница; 7 — классификатор; 8 — сборник; 9 — репульпатор; 10 — насос ХПР-5/30; 11 — автоклав; 12 — сепаратор; 13 — ловушка; 14 — насос КНЗ-3/25; 15 — фильтр рукавный; 16 — сборник; 17 — фильтр автоматический

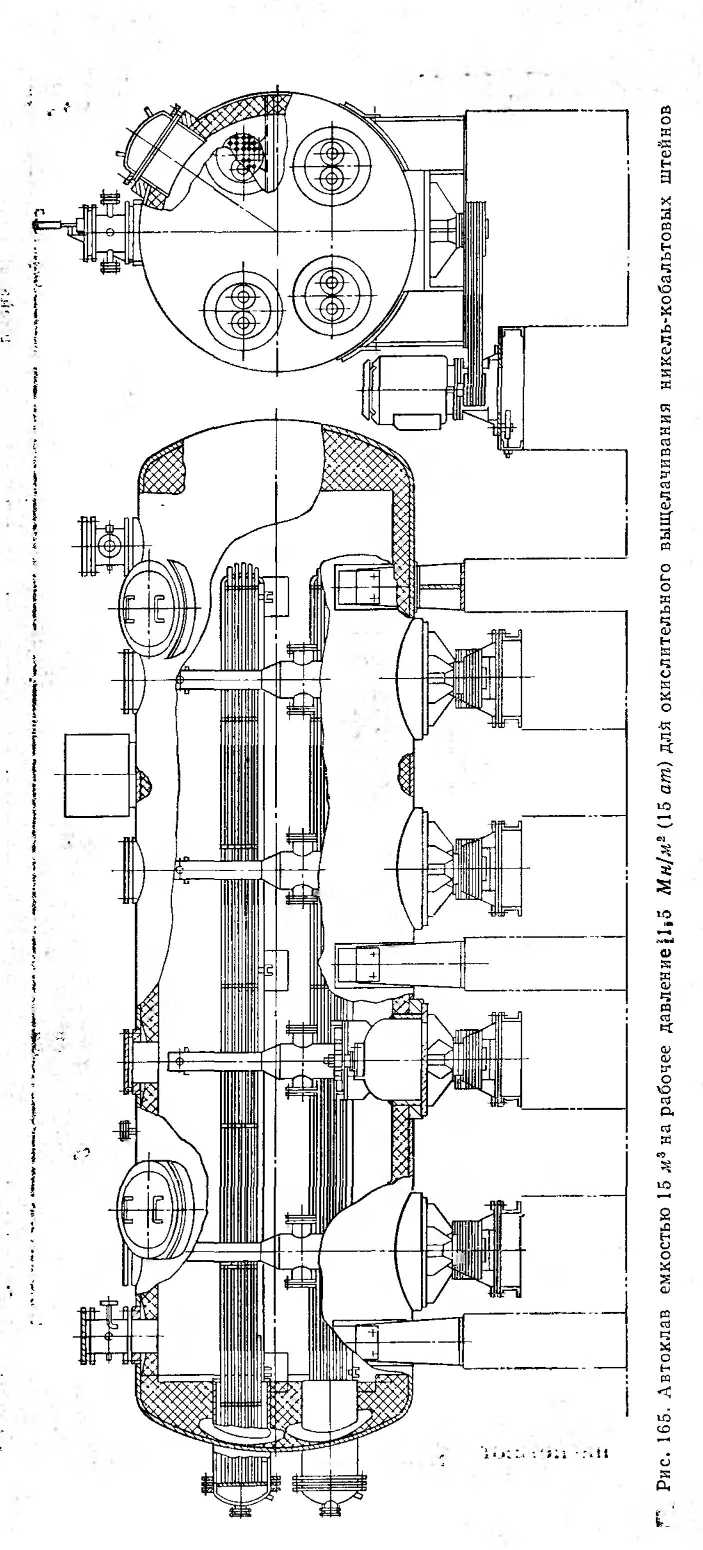


Рис. 165. Автоклав емкостью 15 $м^3$ на рабочее давление 1,5 $Мн/м^2$ (15 *ат*) для окислительного выщелачивания никель-кобальтовых штейнов

воду, а верх уплотнений перекрывают вращающимися кессонами.

Интенсивность перемешивания составляет $Re_{м,в} = 1{,}7 \cdot 10^6$, а интенсивность аэрации $K_c = 2{,}5$ *моль* $Na_2SO_3/(л \cdot ч \cdot ат)$. Дебит мешалок по парогазовой смеси (около 1000 $м^3/ч$) в 20—25 раз превышает количество свежего газа (кислорода или воздуха), поступающего в автоклав. При работе с воздухом такая кратность внутренней циркуляции обеспечивает использование кислорода на 40—50% и получение отработанного газа с оптимальным содержанием кислорода 10—12%.

Одностороннее вращение всех мешалок создает между ними промежуточные зоны встречных потоков пульпы. Они препятствуют быстрому продвижению частиц штейна по длине автоклава и способствуют ступенчатому характеру процесса. Вместе с тем окислительное выщелачивание штейна сопровождается выделением большого количества тепла и требует точной корректировки кислотности раствора. В данном случае наличие общей ванны раствора сильно упрощает задачи использования тепла реакций и обеспечивает возможность более простого регулирования процесса. Избыток тепла, выделяющийся при работе с кислородом или воздухом, отводится с водой, циркулирующей по внутренним теплообменникам аппарата.

Рабочие детали автоклава изготовлены из технического титана ВТ1 и хромоникелевых сталей марок Х17Н13М3Т и Х23Н28М3Д3Т. Корпус аппарата гомогенно освинцован и футерован метлахской плиткой и кислотоупорным кирпичом на замазке «арзамит».

Пульпа, выходящая из автоклава, содержит около 200 *г* гидроокиси железа на 1 *л* раствора. Ее направляют в сепараторы, где температура пульпы снижается до 100—103° С, а давление падает до атмосферного. Осадок гидроокиси железа отделяют на фильтрах.

Раствор после выщелачивания содержит 80—90 *г/л* Ni; 15—20 *г/л* Co; 0,5—1,0 *г/л* Cu; 0,2—0,5 *г/л* Fe^{2+}; 0,3—0,5 *г/л* Fe^{3+} и 3—8 *г/л* свободной кислоты. После нейтрализации содой раствор очищают от железа и кремнекислоты и направляют на извлечение кобальта. Извлечение цветных металлов в конечный раствор достигает 95—97%.

Железистый кек, содержащий около 2% Ni, 0,2% Co и 60—65% Fe, возвращают в рудную плавку. Промывную воду используют для приготовления исходной пульпы штейна.

На рис. 166 изображена аппаратурная схема переработки кобальт-мышьяковой руды, основанная на окислительном автоклавном выщелачивании арсенидов [68, 69]. В среднем руда содержит 1,2% Co, 1,5% Ni и около 7,0% As; состав вмещающей породы предопределяет выбор аммиачных реагентов. После измельчения исходного материала до крупности — 0,15 *мм* водную пульпу смешивают с оборотным аммиачным раствором в отношении т : ж = = 1 : 8 — 1 : 10 и получают рабочий раствор, содержащий 60 *г/л* NH_3 и 110 *г/л* $(NH_4)_2CO_3$. При предварительном перемешивании частично растворяются окисленные формы рудных минералов —

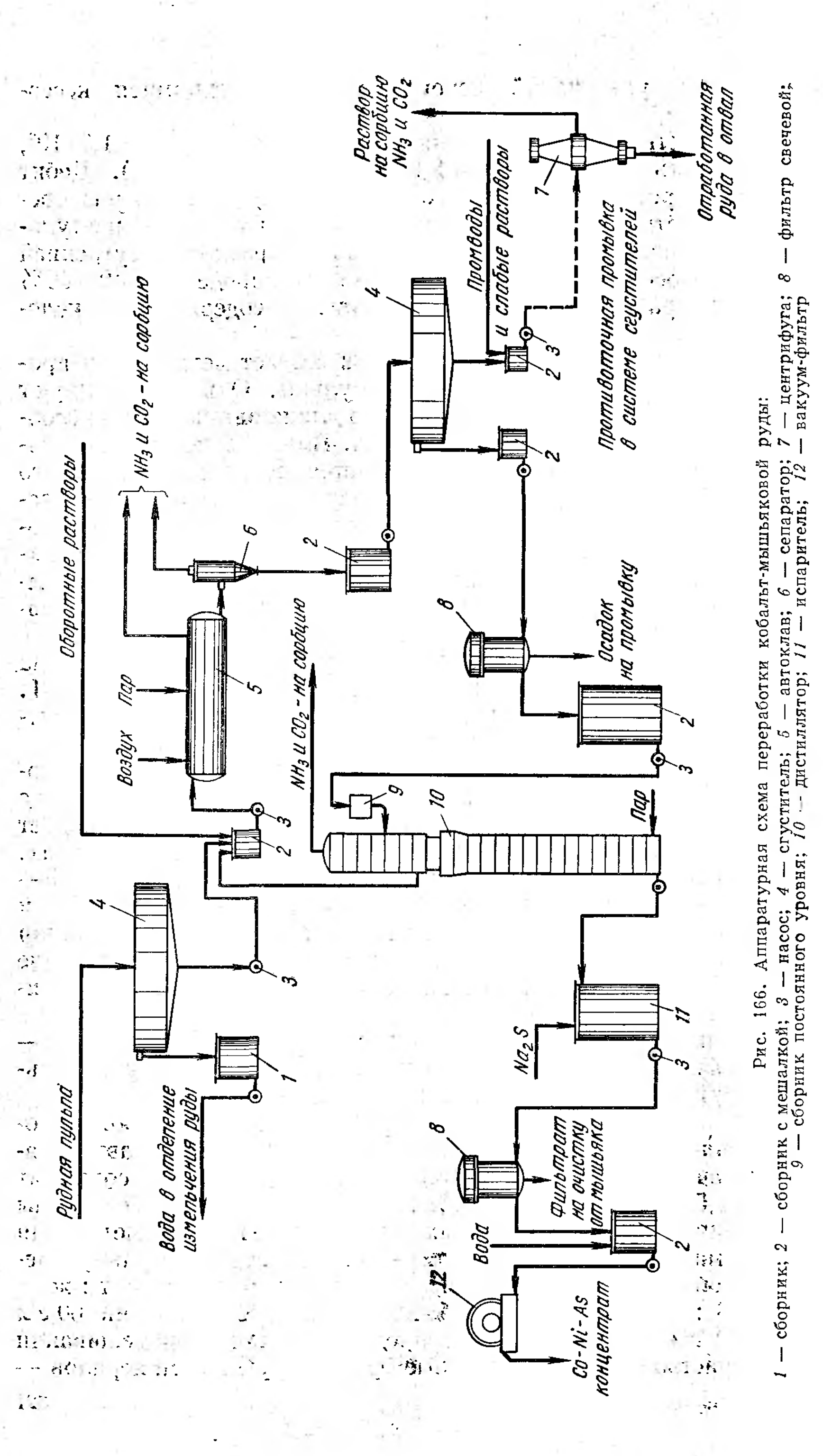


Рис. 166. Аппаратурная схема переработки кобальт-мышьяковой руды:
1 — сборник; 2 — сборник с мешалкой; 3 — насос; 4 — сгуститель; 5 — автоклав; 6 — сепаратор; 7 — центрифуга; 8 — фильтр свечевой; 9 — сборник постоянного уровня; 10 — дистиллятор; 11 — испаритель; 12 — вакуум-фильтр

эритрин, аннабергит и др. Затем пульпа насосами ХТР—25/40 нагнетается в автоклавы *5*.

Автоклавная обработка арсенидов осуществляется в атмосфере воздуха при 100—110° С и общем давлении 1,5 *Мн/м*^{2} (15 *ат*). Тепловой эффект выщелачивания руды, составляющий 920 *кдж/кг* (220 *ккал/кг*), недостаточен для компенсации внешних теплопотерь и слишком мал для образования местных перегретых зон. Поэтому пульпу в автоклаве дополнительно подогревают острым паром, а сам автоклав секционирован. Наличие перегородок снижает долю «проскока» невыщелоченного материала и повышает производительность аппарата. Парциальное давление образующейся аммиачно-карбонатной смеси очень значительно и в рабочих условиях достигает 0,27—0,30 *Мн/м*^{2} (2,7—3,0 *ат*). Большая сдувка реагентов с отработанным воздухом обедняет раствор и расстраивает технологию.

В данном случае необходимо работать с минимальным расходом воздуха, отвечающим удовлетворительному использованию кислорода при достаточно высоких скоростях его массопередачи [13]. Эти требования удовлетворяют выбором аппарата с механическими мешалками.

Автоклав (рис. 167) диаметром 2,80 *м*, длиной 8,75 *м* имеет общую емкость 50 *м*^{3}. Корпус автоклава выполнен из котельной стали и плакирован сталью 1Х18Н9Т. Из последней изготовлены также все детали, соприкасающиеся с раствором. Перемешивание пульпы и диспергацию газа осуществляют турбинными мешалками диаметром 0,75 *м*, вращающимися со скоростью 270 *об/мин*. Закручивание пульпы предотвращают статорами. Каждая из мешалок работает независимо и имеет замкнутый циркуляционный контур. Интенсивность перемешивания оценивается величиной $Re_{\text{м, в}} = 2{,}5 \cdot 10^6$. Интенсивность аэрации при оптимальном заполнении автоклава 0,5—0,7 достигает $K_c = 1{,}5 - 2{,}5$ *моль* Na$_2$SO$_3$/*л·ч·ат* [46].

В общей схеме потоков пульпа и воздух в автоклаве движутся противоточно. Свежий воздух поступает под импеллер последней камеры и далее равномерно распределяется по пульпе. Здесь его кинетическая энергия полностью гасится и общая газовая фаза автоклава постепенно оттесняется к выходному патрубку. Производительность каждой турбины по газу почти в 40 раз превышает количество поступающего воздуха, что надежно обеспечивает получение отработанной смеси с оптимальным содержанием кислорода около 10%.

В результате автоклавной обработки в раствор извлекают 94—96% Co, 96—98% Ni и около 80% As. Готовую пульпу выпускают в расширительный сосуд-сепаратор *6*, где ее давление снижается до атмосферного, а температура падает до 102—104° С. Хвосты отделяют в противоточной системе сгустителей.

Так как уплотнение хвостов идет с предельным отношением т : ж = 1 : 2 — 1 : 3, то репульпацию хвостов, так же как и выщелачивание руды, осуществляют при отношении т : ж = 1 : 8 — 1 : 10.

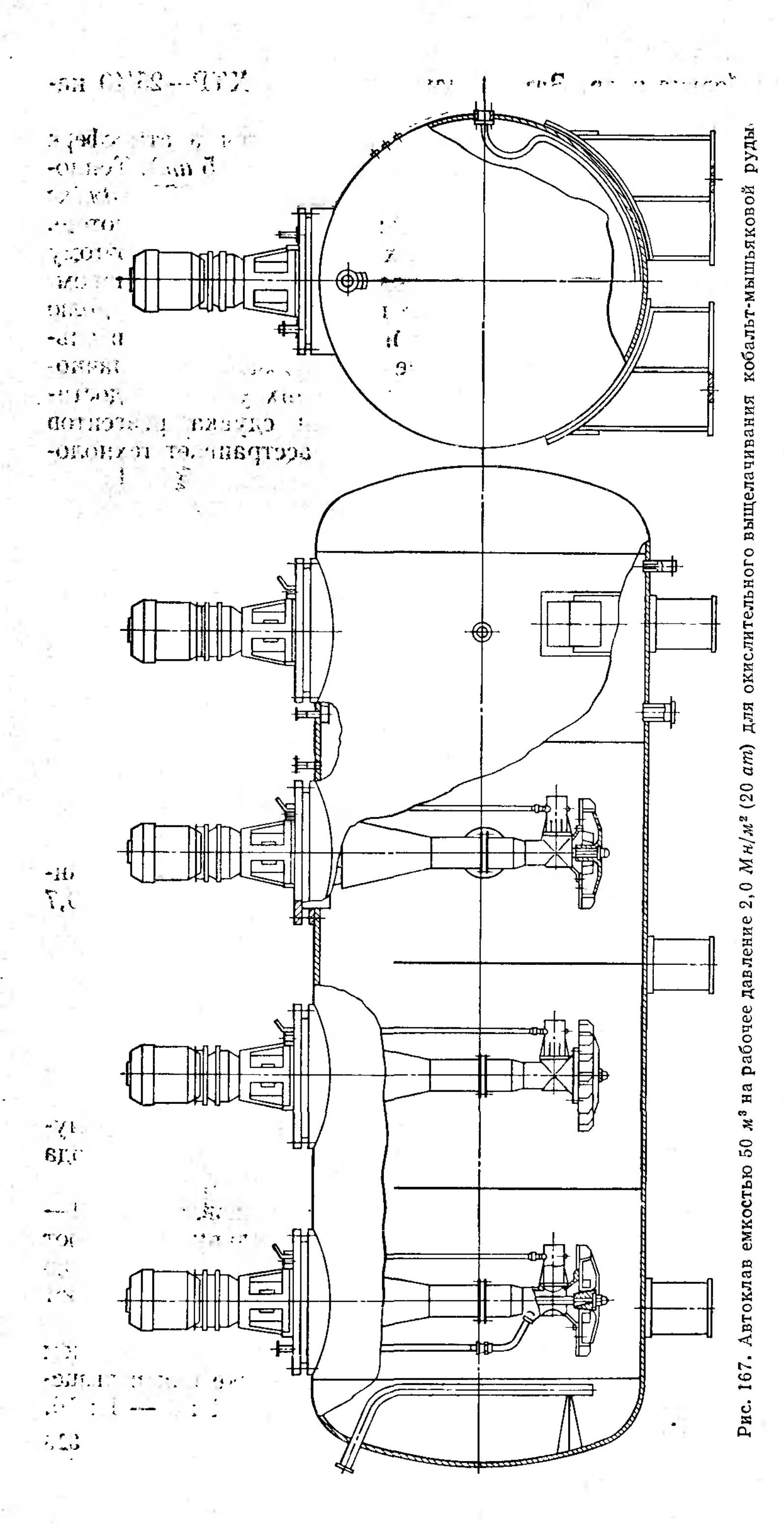


Рис. 167. Автоклав емкостью 50 $м^3$ на рабочее давление 2,0 $Мн/м^2$ (20 *ат*) для окислительного выщелачивания кобальт-мышьяковой руды.

Во избежание гидролиза аммиакатов промывку хвостов производят слабыми растворами, которые после дополнительного укрепления аммиаком и карбонатом аммония снова возвращают на выщелачивание.

Богатый раствор, содержащий 1,3—1,5 *г/л* Co, 1,5—2,0 *г/л* Ni, 5,6—7,0 *г/л* As, 30—35 *г/л* NH_3 и 80—85 *г/л* $(NH_4)_2CO_3$, после контрольной фильтрации направляют на дистилляцию *10*. Здесь в результате отгонки большей части аммиака и карбоната аммония кобальт, никель и мышьяк осаждаются в виде основных арсенатных солей. Полнота гидролиза аммиакатов зависит от содержания других анионов, в частности сульфат-ионов, образующихся при окислении небольших количеств пирита и халькопирита. Аммиакаты двухвалентного кобальта гидролизуются значительно быстрее и полнее, чем более устойчивые аммиакаты трехвалентного кобальта [70]. Для более полного разложения аммиакатов пульпу основных солей дополнительно обрабатывают сернистым натрием. Главными продуктами дистилляции являются арсенатный концентрат, содержащий около 22% Co и 30% Ni, и парогазовая смесь, состоящая из аммиака и углекислого газа. Реагенты улавливают холодными оборотными растворами и водой и возвращают на выщелачивание. Арсенатный концентрат дополнительно перерабатывают с получением богатого окисного концентрата, содержащего около 70% Co и Ni.

Конструкции автоклавов для процессов, протекающих с участием хорошо растворяющихся газообразных реагентов, более просты. На рис. 168 изображен, например, автоклав для осаждения сульфидов тяжелых цветных металлов сероводородом. В этом процессе [60—67] нейтральный сульфатный раствор, содержащий 4,15 *г/л* Ni, 0,45 *г/л* Co, 0,08 *г/л* Cu, 0,13 *г/л* Zn, 0,56 *г/л* Fe, 1,61 *г/л* Al, 0,21 *г/л* Cr, обрабатывается сероводородом при 118° С и общем давлении около 0,95 $Мн/м^2$ (9,5 *ат*). В этих условиях реакция осаждения протекает по уравнению первого порядка и осуществляется с применением затравок из оборотных сульфидов [60, 67]. Так как растворимость сероводорода в воде велика и диффузионное сопротивление сорбции газа сравнительно незначительно, то особых требований по повышенной интенсивности аэрации в данном случае не предъявляют.

Автоклав (рис. 168) представляет собой цилиндрический гуммированный сосуд диаметром 3,728 и длиной 11,342 *м*, футерованный кислотоупорным кирпичом и разделенный кирпичными перегородками на три камеры. В каждой из них имеется по мешалке с двумя турбинами диаметром 1,32 *м*, обеспечивающими перемешивание с интенсивностью $Re_{м,\,в} = 2 \cdot 10^6$. Закручивание пульпы предотвращают вертикальными отражателями.

Рабочая емкость камер при выбранном 80%-ном заполнении сосуда составляет около 63 $м^3$, что в условиях непрерывного процесса отвечает номинальной продолжительности пребывания раствора в автоклаве 0,28 *ч*. Готовую пульпу выпускают в расширительный сосуд, где ее давление снижают до атмосферного. Регулирование уровня пульпы в последней камере и последующий сброс давления

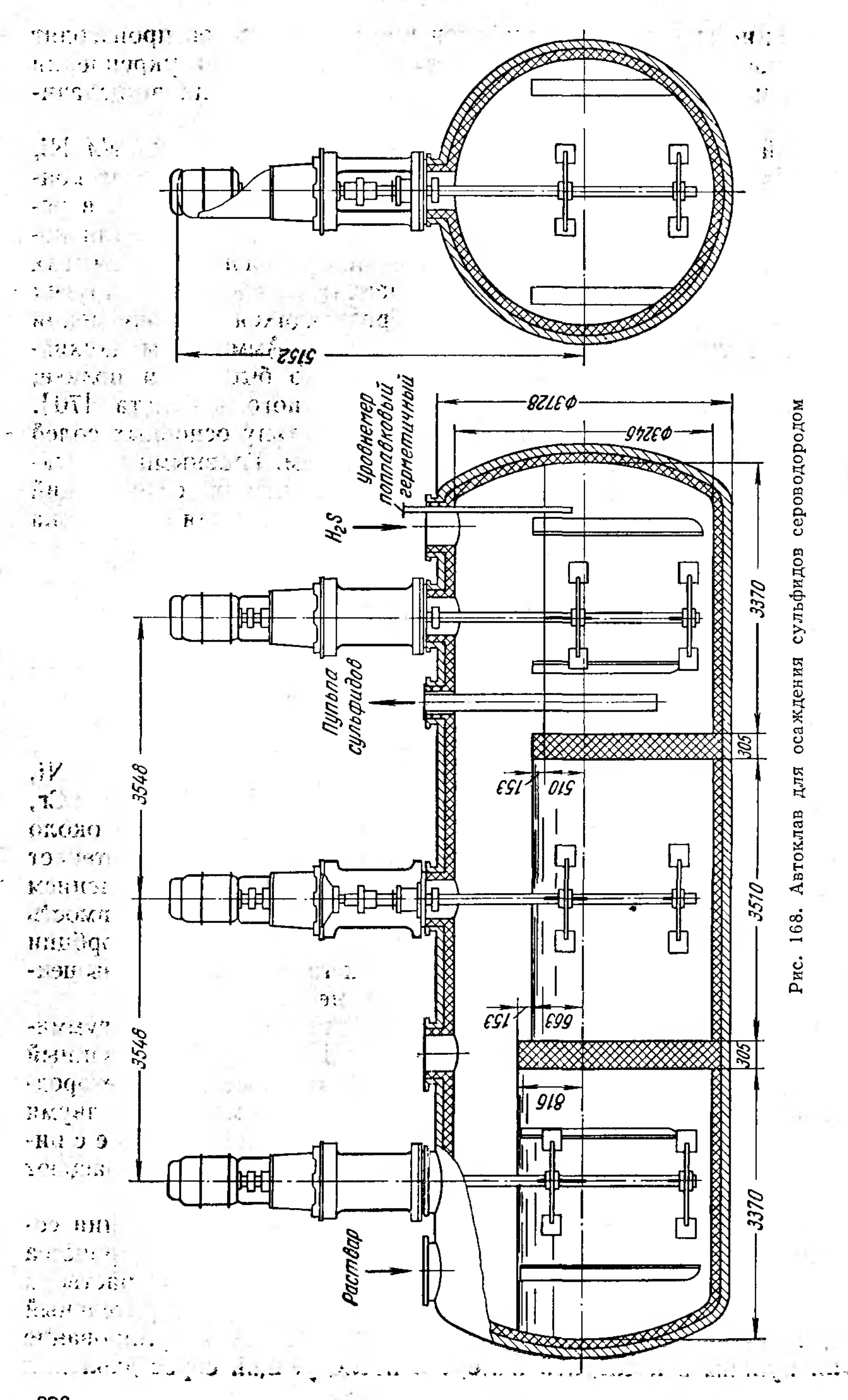


Рис. 168. Автоклав для осаждения сульфидов сероводородом

осуществляют специальным дроссельным устройством, конструкция которого аналогична показанному на рис. 162.

Основные проблемы при аппаратурном оформлении данного процесса — это борьба с коррозией и соблюдение норм безопасных условий труда.

Из известных конструкционных металлов достаточной коррозионной стойкостью в сероводородных средах обладают лишь титан и сплав хастеллой-С. Из этих металлов изготовляют внутренние детали нагревателей, насосы, валы и мешалки автоклавов, трубы и регулирующие устройства, детали сгустителей в последующей схеме разделения жидкой и твердой фаз и т. д. Для охлажденных пульп и растворов в ограниченном количестве может быть использовано гуммированное оборудование.

Сероводород обладает высокой токсичностью и легкой способностью взрываться. Его плотность близка к плотности воздуха и потому в отличие от водорода он легко скапливается в производственных сооружениях. По этой причине помещения с автоклавами обычно делают полуоткрытого типа со свободной циркуляцией свежего воздуха. В местах возможных утечек сероводорода (сальники, прокладки и др.) применяют дополнительную вытяжную вентиляцию. Ремонтные работы внутри сборников и аппаратов допускают лишь после тщательной промывки и продувки аппаратуры. В закрытых помещениях поддерживают небольшое положительное давление с забором воздуха на значительном расстоянии от опасной зоны.

Наличие движущихся частей и сложность изготовления надежных и герметичных сальниковых уплотнений осложняют конструкции автоклавов. Стремление устранить эти недостатки привело к созданию реакторов барботажного действия и, в частности, автоклавов колонного типа [72—74]. Перемешивание и транспорт пульпы в таких автоклавах осуществляют реакционным газом (воздухом) и острым паром, используемым одновременно для нагрева. Несомненное преимущество автоклавов этого типа — это их конструктивная простота, что при малых масштабах производства является решающим фактором.

Аппаратурная схема установки по окислительному выщелачиванию никель-кобальтовых штейнов в колонном автоклаве показана на рис. 169. Пульпу, состоящую из измельченного штейна (30% Ni, 4,6% Co, 0,8% Cu, 41% Fe, 23% S) и воды, с отношением 1 : 4 подают в нижнюю часть колонны *1*, работающую при температуре около 150° С и общем давлении 1,2 *Мн/м*^{2} (12 *ат*). Одновременно в колонну поступает пар и воздух в количествах 3 *кг* и 4,8 *м*^{3} на 1 *кг* штейна. Испарение воды в поступающий сухой воздух требует большого расхода тепла и добавка греющего пара необходима для сохранения рабочей температуры пульпы. Образовавшаяся паровоздушная смесь перемещается вверх по колонне, проходя через дырчатые решета, расположенные через каждые 0,5—1,0 *м*. Живое сечение решет (около 8%) подобрано из расчета работы в беспровальном режиме. В этом случае между каждыми двумя перегородками

образуется самостоятельная реакционная камера, отделенная от соседних подвижными воздушными подушками. Такие условия позволяют повысить использование кислорода воздуха и свести к минимуму долю проскока невыщелоченного штейна.

Объем пульпы, удерживаемый в автоклаве, зависит от скорости подаваемого воздуха. Для материала крупностью 50—70 *мкм* скорость воздуха должна быть равной около 0,5 *м/сек*, что соответствует заполнению автоклава пульпой приблизительно на 35%.

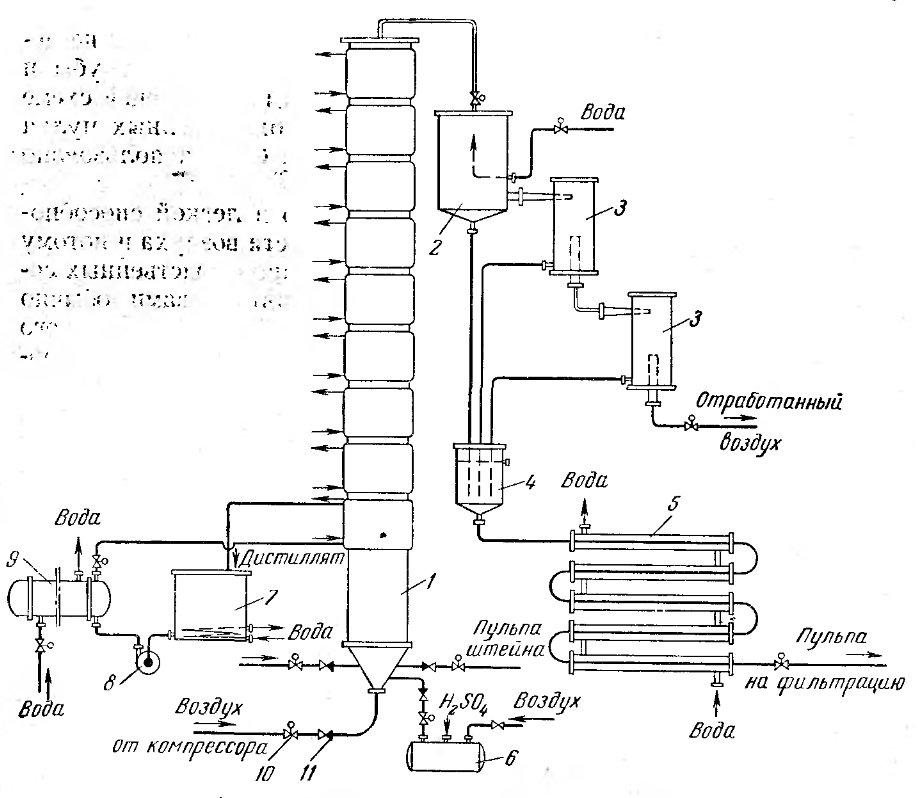


Рис. 169. Схема включения колонного автоклава:
1 — колонный автоклав; *2* — скруббер; *3* — сепаратор; *4* — сборник пульпы; *5* — холодильник; *6* — монжус; *7* — сборник дистиллята; *8* — насос; *9* — теплообменник; *10* — клапан регулирующий; *11* — клапан обратный

По мере продвижения пульпы и паровоздушной смеси вверх в колонне протекают реакции выщелачивания штейна, в результате которых содержание сульфатов никеля и кобальта в растворе увеличивается, а содержание кислорода в газовой фазе постепенно снижается. В середине и в верхней части колонны интенсивно выделяется тепло экзотермических реакций, которое отводится с охлаждающей водой. Регулирование теплоотъема по секциям обеспечивается специальной клапанной системой, изменяющей количество оборотного дистиллята. Количество тепла, отводимого с охлаждающей водой, составляет около 80% теплового эффекта экзотермических реакций.

В верхней части колонны вследствие существования различных гидравлических сопротивлений и падения гидростатического напора пульпы давление в автоклаве снижается до 0,95 *Мн/м²* (9,5—10 *ат*). Под этим давлением пульпа и паровоздушная смесь проходят через редуцирующий дроссель и далее под давлением 0,05 *Мн/м²* (0,5 *ат*) поступают в систему сепарации. Последняя состоит из скруббера *2* (см. рис. 169), циклонных сепараторов первой и второй ступени *3* и сборника горячей пульпы *4*. В скруббер *2* для снижения температуры смеси с 150 до 96° С и разбавления полученного раствора подается холодная вода в количестве около 0,5 *л* на 1 *кг* исходного штейна. Около 80% этой воды превращается в пар. Окончательно из сепаратора *3* выдается около 3,75 *кг* водяного пара и 4,4 *м³* воздушной смеси, содержащей 13—14% O_2. Общий баланс тепла установки приведен в табл. 54.

Таблица 54

Баланс тепла при выщелачиваиии никель-кобальтового штейна в колонном автоклаве

Приход тепла	%	Расход тепла	%
С пульпой при 20° С	1,9	С пульпой при 96° С	8,6
С воздухом при 20° С	0,1	С отработанным воздухом при 96° С	3,7
С паром для обогрева	52,6	С паром при 96° С	63,8
От экзотермических реакций	45,1	С охлаждающей водой	23,8
С водой в скруббер при 20° С	0,3	Теплопотери в системе	0,1
Итого	100,0	Итого	100,0

После сепарации пульпа собирается в сборнике *4*. Перед подачей на фильтрацию ее дополнительно охлаждают в трубчатом холодильнике *5*. Готовый раствор содержит 75—80 *г/л* Ni, 11—12 *г/л* Co, 1—2 *г/л* Cu, 5—6 *г/л* Fe^{2+} и 10—20 *г/л* свободной кислоты. Столь высокое содержание в конечном растворе железа (в 10—20 раз превышающее концентрации, получаемые в автоклавах с механическими мешалками) объясняется плохими аэрационными характеристиками конструкции.

КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Материалы, применяемые для изготовления автоклавов, должны обладать высокой механической прочностью и пластичностью, хорошей химической, эрозионной и термической стойкостью. В щелочных средах этим условиям обычно удовлетворяют простые и низко-

Таблица 55

Химический состав некоторых сталей и сплавов, %, используемых в автоклавостроении

Марка стали	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Mn	Si	C	S	P	Примечание
12ХН2	0,60—0,90	1,50—1,90	—	—	—	0,30—0,60	0,17—0,37	0,09—0,16	—	—	ГОСТ 4543—61
12ХН3А	0,60—0,90	2,75—3,15	—	—	—	0,30—0,60	0,17—0,37	0,09—0,16	—	—	ГОСТ 4543—61
12Х2Н4А	1,25—1,65	3,25—3,65	—	—	—	0,30—0,60	0,17—0,37	0,09—0,16	—	—	ГОСТ 4543—61
13Н2ХА	0,20—0,50	1,50—1,90	—	—	—	0,30—0,60	0,17—0,37	0,09—0,16	—	—	ГОСТ 4543—61
15ХГНТ	0,70—1,00	1,40—1,80	—	—	0,06—0,12	0,70—1,00	0,17—0,37	0,09—0,16	—	—	ГОСТ 4543—61
Х18Н9Т (ЭЯ1Т)	17,0—19,0	8,0—9,5	—	—	До 0,70	1,00—2,00	0,80	≤0,12	≤0,020	≤0,035	ГОСТ 5632—61
Х17Н13М2Т (ЭИ448)	16,0—18,0	12,0—14,0	1,8—2,5	—	0,30—0,60	1,00—2,00	0,80	≤0,10	≤0,020	≤0,035	ГОСТ 5632—61
Х17Н13М3Т (ЭИ432)	16,0—18,0	12,0—14,0	3,0—4,0	—	0,30—0,60	1,00—2,00	0,80	≤0,10	≤0,020	≤0,035	ГОСТ 5632—61
316 ELC	16,0—18,0	10,0—14,0	2,0—3,0	—	—	—	—	≤0,04	—	—	AISI [83]
Х23Н28М2Д3Т (ЭИ628)	22,0—25,0	26,0—29,0	1,8—2,5	2,5—3,5	0,40—0,70	0,80	0,80	≤0,06	≤0,020	≤0,035	ГОСТ 5632—61
Х23Н28М3Д3Т (ЭИ943)	22,0—25,0	26,0—29,0	2,5—3,0	2,5—3,5	0,40—0,70	0,80	0,80	≤0,06	≤0,020	≤0,035	ГОСТ 5632—61
Дюримет 20	20,0	29,0	4,0	2,0	—	—	1,00	≤0,07	—	—	—
Хастеллой С	15,0—18,0	Около 60	17,0—18,0		Fe 5,0—7,0	—	—	≤0,10	—	—	ASME VIII 1956

легированные конструкционные стали. В аммиачно-карбонатных, аммиачно-арсенатных, аммиачно-сульфатных, азотнокислых и малоагрессивных сернокислых средах стойки высоколегированные хромоникелевые стали типа 18-8 и 23-28; в аммиачно-хлористых, солянокислых и сильноагрессивных сернокислых средах — титан и его сплавы.

Таблица 56

Механические свойства конструкционных сталей и титана при обычных температурах в состоянии поставки

Марка материала	Предел прочности σ_b $Мн/м^2$ ($кГ/мм^2$)	Предел текучести σ_s $Мн/м^2$ ($кГ/мм^2$)	Относительное удлинение δ %	Относительное сужение ψ %	Твердость по Бринелю HB $Мн/м^2$ ($кГ/мм^2$)
Сталь					
12ХН2	8 (80)	6 (60)	12	50	—
12ХН3А	9,5 (95)	7 (70)	11	55	—
12Х2Н4А	11,5 (115)	9,5 (95)	10	50	—
13Н2ХА	6 (60)	4 (40)	15	50	—
15ХГНТ	9,5 (95)	7 (70)	10	50	—
Х18Н9Т (ЭЯ1Т)	5,5—6,5 (55—65)	2—2,5 (20—25)	40—45	55—60	15—18,5 (150—185)
Х17Н13М2Т (ЭИ448)	5,5—6,5 (55—65)	2,5—3,0 (25—30)	40—50	55—60	15—18,0 (150—180)
Х17Н13М3Т (ЭИ432)	5,5—6,5 (55—65)	3,0—3,5 (30—35)	40—50	55—60	15—18,5 (150—185)
316ELC (AISI)	5,6 (56)	2,5 (25)	50—60		14—16,0 (140—160)
Х23Н28М2Д3Т (ЭИ629)	6,0—7,0 (60—70)	2,8—3,2 (28—32)	40—45	60	16—18 (160—180)
0Х23Н28М3Д3Т (ЭИ943)	6,0—7,0 (60—70)	2,8—3,2 (28—32)	45—50	55—60	16—18 (160—180)
Титан					
ВТ1-1	4,5—6,0 (45—60)	3,8—5,0 (38—50)	25	50	18—20 (180—200)
ВТ1-2	5,5—7,0 (55—70)	4,6—5,0 (46—50)	20	45	18—24 (180—240)
ИМП-1	7,0—7,5 (70—75)	—	15—18	20	20—24 (200—240)
ОТ4-1	6,0—7,5 (60—75)	4,7—6,5 (47—65)	20—40	—	21—25 (210—250)
ОТ4	7,0—9,0 (70—90)	5,5—6,5 (55—65)	15—40	25—55	—

Простые и низколегированные стали. Химический состав и механические свойства низколегированных сталей, рекомендуемых для работы в щелочных средах [71], приведены в табл. 55 и 56. В щелочных и содовых средах при температурах 200—400° С глубина коррозии этих сталей обычно не превышает 0,01 *мм/год*.

Хромоникелевые стали. По своему физическому составу хромоникелевые стали аустенитные, т. е. представляют собой нестабильный твердый раствор немагнитного γ-железа, охлажденный до обычных температур. В этом состоянии хромоникелевые стали обладают высокими механическими и коррозионными свойствами. При холодных деформациях или отпуске при 500—800° С аустенит нестабилизированных сталей разрушается с выделением сложных карбидов

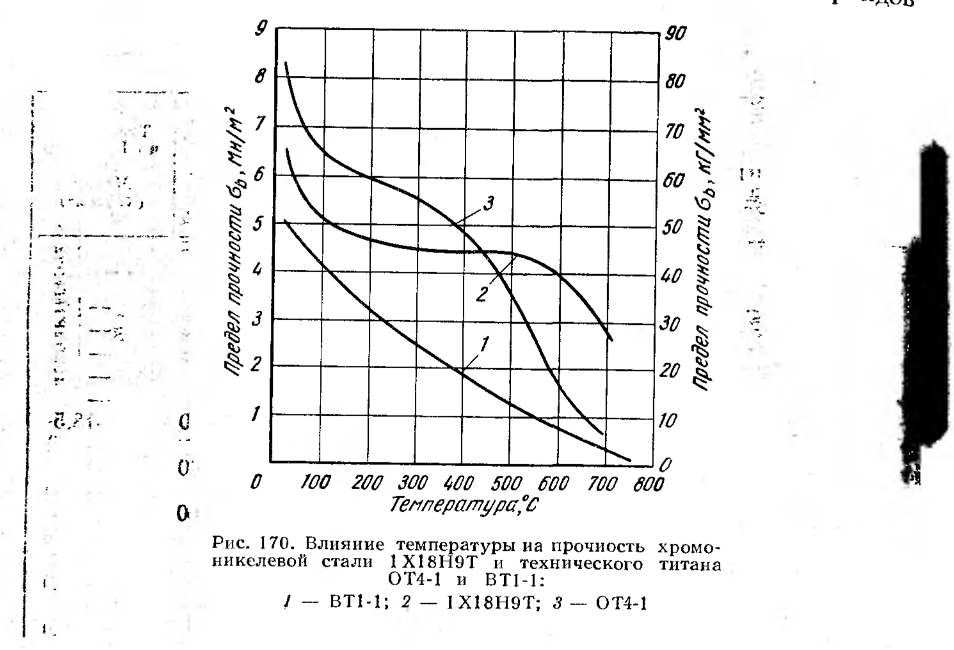


Рис. 170. Влияние температуры на прочность хромоникелевой стали 1Х18Н9Т и технического титана ОТ4-1 и ВТ1-1:
1 — ВТ1-1; *2* — 1Х18Н9Т; *3* — ОТ4-1

и ферритов. Карбиды хрома и железа, располагаясь по граням зерен аустенита, способствуют развитию межкристаллитной коррозии и снижают общую химическую стойкость стали.

Свойства однородного аустенитного раствора могут быть восстановлены нагревом изделий до 1050—1200° С и последующим быстрым охлаждением в воде. Поэтому изделия из нестабилизированной хромоникелевой стали после нагрева до 500—800° С (например, после сварки) требуют отжига и закалки. Подобная обработка возможна не для всех деталей и конструкций.

Выделение карбидов хрома уменьшают снижением содержания углерода и добавками стабилизирующих элементов — молибдена, ниобия, титана. Последние, связывая углерод в более прочные соединения, способствуют фиксации чистого аустенита. В этом случае необходимость в дополнительной термической обработке частично или полностью отпадает.

Поведение хромоникелевых сталей в сернокислых растворах определяется наличием в растворах пассиваторов (O_2, Fe^{3+}, Cu^{2+}) и депассиваторов (H_2, S^{2-}, Cl^-). Первые способствуют образованию защитной пленки окиси хрома и облагораживанию поверхности металла. Вторые разрушают защитную пленку и приводят к энергичной коррозии сплава. Усиленная коррозия хромоникелевых сталей, в частности, наблюдается при низком содержании в растворе кислорода, наличии S^{2-} и Cl^-, при работе в атмосфере H_2 и т. д.

Удобным индикатором окислительно-восстановительных свойств среды является отношение концентраций Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Верхний температурный предел стойкости хромоникелевых сталей в сернокислых средах, насыщенных кислородом, обычно не превышает 140° С. Содержание хлор-иона в количествах выше 0,1—0,2 *г/л* способствует быстрой питтинговой коррозии [65, 66]. Наиболее удовлетворительной маркой стали аустенитного класса является сплав 0Х23Н28М3Д3Т (ЭИ943).

Титан и его сплавы. Механические свойства технического титана и его сплавов ВТ1 и ОТ4, применяемых в химическом машиностроении [79, 80], близки к свойствам высоколегированных хромоникелевых сталей (табл. 56 и 57). Эрозионное сопротивление титана находится на уровне стойкости наиболее эрозионноустойчивых конструкционных и нержавеющих сталей. С повышением температуры механические свойства технического титана (рис. 170) быстро снижаются.

Общие условия коррозии титана и его сплавов во многом напоминают механизм коррозии нержавеющих сталей [81]. Небольшие количества ингибиторов, которыми для титана являются окислители (HNO_3, $K_2Cr_2O_7$, Fe^{3+}, Cu^{2+} и др.), резко снижают коррозию (рис. 171). Влияние восстановителей (H_2, H_2S, SO_2) сказывается заметно меньше. В хлористых средах титан вполне устойчив. Важным свойством титана и его сплавов является то, что его коррозия в основном протекает на поверхности изделий и развивается одно-

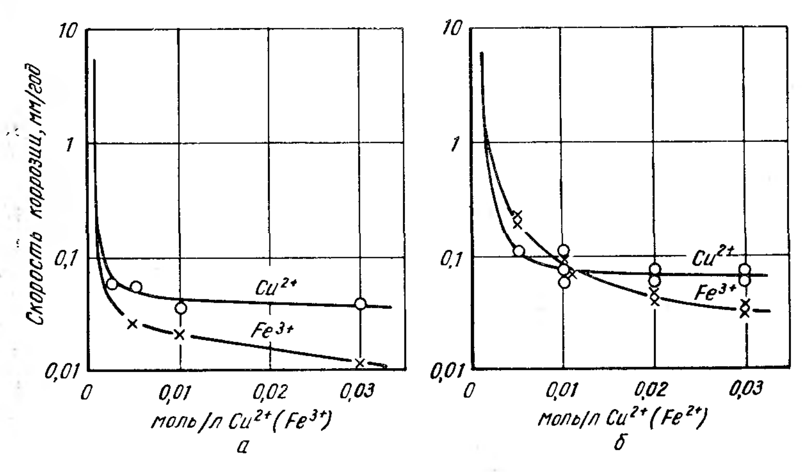


Рис. 171. Скорость коррозии технического титана в растворах H_2SO_4 и HCl при температуре 100° С, ингибированных солями меди и железа:
а — 10%-ный раствор H_2SO_4; *б* — 10%-ный раствор HCl

родно, без локализации по границам зерен. В этом отношении поведение сварочных титановых швов не отличается от поведения основного металла.

Таблица 57

Химический состав технического титана по АМТУ 388—59, %

Марка	Al	Mn	Примеси, не более					
			Fe	Si	C	O_2	N_2	H_2
ВТ1-1	—	—	0,3	0,15	0,1	0,15	0,05	0,012
ВТ1-2	—	—	0,4	0,15	0,1	0,20	0,05	0,015
ОТ4	2,0—3,5	0,8—2,0	0,4	0,15	0,1	0,15	0,05	0,015
ОТ4-1	1,0—2,5	0,8—2,0	0,4	0,15	0,1	0,15	0,05	0,015
ОТ4-2	5,7—6,7	1,0—2,3	0,4	0,15	0,1	0,15	0,05	0,015

В атмосфере сухого сжатого кислорода титан склонен к загоранию. Практически загорание титана происходит при механических повреждениях защитной (окисной) пленки на изделиях небольшой толщины [102]. С увеличением размера изделий и повышением содержания водяного пара в газовой смеси, давление кислорода, необходимое для загорания титана, возрастает и быстро выходит за пределы обычных рабочих условий [82].

Высокие механические свойства титана, сочетающиеся с большим сопротивлением коррозии и эрозии, позволяют широко использовать этот конструкционный материал в разнообразных условиях окислительного выщелачивания при температурах до 200—250° С.

ЛИТЕРАТУРА

К главе I

1. Мазель В. А. Производство глинозема. Металлургиздат, 1959.
2. Кузнецов С. И. Производство глинозема. Металлургиздат, 1956.
3. Лайнер А. И. Производство глинозема. Металлургиздат, 1961.
4. Кузнецов С. И., Деревянкин В. А. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. Металлургиздат, 1964.
5. Беляев А. И. Металлургия легких металлов. Металлургиздат, 1964.
6. Беляев А. И., Бениславский С. И., Мазель В. А., Фирсанова Л. А. Основы металлургии, т. III. Металлургиздат, 1962, с. 7—123.
7. Russel A. a. o. J. of Metals, 1955, v. 7, N 10, p. 1125—1128.
8. Ervin G., Osborn E. J. Geol. 1951, v. 59, № 4, p. 381.
9. Erickson E., Roy R. Abstr. Bull. Geol. Soc. Am., 1958, v. 69, № 12, II, p. 1561.
10. Kennedy G. Amer. Journ. Sci. 1959, v. 257, № 8, p. 563—573.
11. Курнаков Н. С., Уразов Г. Г. ЖПХ, 1924, т. I, вып. 1—2, с. 13.
12. Масленицкий И. Н. Труды I Всесоюзного горного научно-технич. съезда, 1926, т. VIII, с. 124—129.
13. Масленицкий И. Н. Горно-обогатит. дело, 1932, № 1,
14. Масленицкий И. Н. Горно-обогатит. дело, 1933, № 2—3, с. 14—24.
15. Масленицкий И. Н. Труды института «Механобр» «XV лет на службе социалистического строительства», т. II, Ленинград — Москва, 1937, с. 259—314.
16. Магаршак Г. К. Легкие металлы, 1938, № 2, с. 12—16.
17. Fulda W., Ginsberg H. Tonerde und Aluminium, Teil. I. Die Tonerde, 1951, S. 31—32.
18. Вольф Ф. Ф., Кузнецов С. И. ЖПХ, 1953, т. XXVI, вып. 3, с. 298—302.
19. Вольф Ф. Ф., Кузнецов С. И. ЖПХ., 1955, т. XXVIII, вып. 6, с. 597—601.
20. Fricke R., Meyring L. Z. anorg. allgem. Chem., 1933, Bd. 214, S. 269—274.
21. Кузнецов С. И. ЖПХ, 1952, т. 25, вып. 7, с. 748—751.
22. Rendall M., Spenser H. J. Amer. Chem. Soc., 1928, v. 50, p. 1572—1583.

23. Jukaitis P., Z. anorg. allgem. chem., 1934, v. 220, S. 257.
24. German U., Stipetisch J. Z. anorg. allgem. Chem., 1950, 262.
25. Лилеев И. С. и др. Получение данных для установления действительного теплового баланса метода выщелачивания бокситов по Байеру. Изд. Ленинградского химико-технол. инст., 1936.
26. Roth W. Z. Electrochem., 1942, Bd. 48, S. 264—267.
27. Calvet eta. Bull. Soc. Chim. de Franc., 1951, N 5, 6, p. 402—416.
28. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд-во АН СССР, 1962.
29. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во «Наука», 1967.
30. Аксельруд Г. А. ЖФХ, 1954, т. 28, вып. 10, с. 1725—1736.
31. Аксельруд Г. А. Теория диффузионного извлечения вещества из пористых тел. Изд. Львовского политехн. инст., 1959.
32. Аксельруд Г. А. ЖФХ, 1961, т. 28, вып. 12, с. 2766—2769.
33. Форвард Ф., Халперн Д. ЖПХ, 1957, т. 30, вып. I, с. 3—25.
34. Ротинян А. Л., Хейфец В. Л. Основы металлургии, т. I, ч. I, Металлургиздат. 1960, с. 522—540.
35. Доливо-Добровольский В. В. Записки Ленинградского горного института «Химия, металлургия, обогащение», т. 42, вып. 3, Госгортехиздат, 1963, с. 3—23.
36. Hütig G., Schaufel A., Koll Z., 1931, Bd. 55, S. 199—207.
37. Лилеев И. С. Химия и технология окиси алюминия, ч. I., изд. Ленингр. химико-технол. института, 1940, с. 2—4.
38. Germann E. Z. anorg. allgem. chem., 1953, Bd. 274, S. 81—104.
39. Дружинина Н. К. Труды ВАМИ, 1957, № 39, с. 62—71.
40. Бернштейн В. А. Труды ВАМИ, 1957, № 40, с. 3—20.
41. Ляпунов А. Н. Труды ВАМИ, 1961, № 47, с. 23—34.
42. J. Amer. Chem. Soc., 1913, v. 35.
43. Fricke R. Z. Electrochem., 1920, Bd. 26, S. 129—151.
44. Вольф Ф. Ф. В сб. «Уральский алюминиевый комбинат». Металлургиздат, 1934, с. 105—120.
45. Дьячков В. Д., Кожухова О. С. Журнал общей химии, 1936, т. 8, с. 1139—1142.
46. Искольдский И. И. Химия растворов алюминиевой промышленности, ОНТИ, НКТП, 1937, с. 65—88.
47. Пономарев В. Д. Изв. АН Каз. ССР серия горного дела, металлургии, строительства и стройматериалов, раздел металлургии, 1957, вып. 1 (12), с. 57—72.
48. «Сборник трудов по вопросу природы алюминатных растворов». Изд. Ленинградского межобл. правл. НТО ЦМ, 1959.
49. Пономарев В. Д. Материалы Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. Изд-во СО АН СССР, 1960, с. 15—23.
50. Behren R., Traube F. Z. Phys. Chem., 1928, Bd 138, S. 85—101.
51. Behren R., Traube F. Z. Phys. Chem., 1930, Bd 146, S. 1—29.
52. Griffith A. Phil. Trans., 1920, a., 221, p. 163.
53. Smekal Z. tech. Phys., 1926, Bd 7, S. 538.
54. Smekal. Z. physik, 1929, Bd 35, S. 289.
55. Smekal. Phys. Z., 1931, Bd 32, S. 58.

56. Zwicky. Proc. Nat. Acad. Sci. 1929, v. 15, p. 253.
57. Desch, chemistry of Solids Corn Univ. Press, 1934, p. 6.
58. Ioffe A. I. Z. Physik, 1925, Bd. 31, S. 576.
59. Ioffe A. I. Trans. Farad. Soc., 1928, v. 24, p. 65.
60. Ioffe A. I. Internat. Conf. of Phys., 1934, v. 2, p. 72.
61. Ребиндер П. А. ЖФХ, 1930, т. I, с. 175—179.
62. Ребиндер П. А., Венстрем Е. К. Изв. АН СССР, серия физическая, 1937, № 4—5, с. 531—548.
63. Jindal S., Dhar N. Chem. News, 1926, v. 133, p. 177—183.
64. Кузнецов С. И. и др. ЖПХ, 1957, т. 30, № 3, с. 357—361.
65. Heyrovsky J. J. Chem. Soc., 1920, v. 123, p. 1013—1025.
66. Heyrovsky J. Chem. News, 1922, v. 125, p. 198—200.
67. Реми Г. Курс неорганической химии, т. I, ИЛ, 1963.
68. Germann E. Z. anorg. allgem. chem., 1950, Bd. 262, S. 258—287.
69. Пазухин В. А. В сб. «Научные труды Минцветмет и ВНИТО металлургов», 1952, № 22, с. 159—183.
70. Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. ОНТИ, 1936, с. 117—128.
71. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1953, с. 555.
72. Глинка Н. Л. Общая химия. Госхимиздат, 1953, с. 733.
73. Jahr K., Plattsch H. Naturwiss, 1951, Bd 38, S. 302.
74. Lippincott E. a. o. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 536.
75. Brandenberger E., Schweizarische Mineralogische und Petrographische Mittellungen, 1933, Bd 13, S. 569—570.
76. Функ Е. П. ЖФХ, 1936, № 6, с. 899—908.
77. Манвелян М. Г. и др. Изв. АН Арм. ССР, серия химическая, 1957, т. 10, № 5. с. 305—315.
78. Joseph O., J. University Bombay, 1953, v. 22, part 3, sect a., N 34, p. 1—7.
79. Mata Prasad a. o. J. Indian Chem. Soc., 1930, v. 7, p. 973—980.
80. Joseph O., J. University Bombay, 1951, v. 20, part 3, sect a., no 30, p. 39—52.
81. Строков Ф. Н. и др. Труды ГИПХ, 1940, вып. 22, с. 95—114.
82. Noyes A., Whitney W., Z. phys. Chem. (Leipzig), 1894, B. 15, S. 694—698.
83. Кузнецов С. И. и др. Труды Уральского политехнического института. Металлургиздат, 1957, № 58, с. 36—50.
84. Lanaspeze P., Bull Soc. Chim. France, 1960, № 2, p. 313—321.
85. Масленицкий И. Н. Поверхность и недра, 1926, № 7—9, с. 21—30.
86. Масленицкий И. Н. Заводская лаборатория, 1939, 8, с. 933—936.
87. Компаниец М. Ф. Кристаллооптический анализ в алюминиевом производстве, Металлургиздат, 1959.
88. Бугарев Л. А. и др. В сб. «Метод Байера в применении к уральским бокситам». ОНТИ НКТП, 1935, с. 23—35.
89. Бернштейн В. А. Цветные металлы, 1956, № 12, с. 47—52.
90. Смирнов М. Н., Тихонов Н. Н. Цветные металлы, 1962, № 6, с. 46.
91. Манойлов К. Е., Бенглянц А. А. Труды ВАМИ, 1940, № 20, с. 3—16.
92. Вольф Ф. Ф. Метод Байера в применении к уральским бокситам. ОНТИ, 1935, с. 47—58.
93. Вольф Ф. Ф., Розенберг А. М. Труды ВАМИ, 1940, № 20, с. 16—25.
94. Беляев А. И., Жемчужина Е. А. Известия вузов, Цветная металлургия, 1960, № 2, с. 88—95.

95. Малышев М. Ф. Известия вузов, Цветная металлургия, 1961, № 6, с. 45—71.
96. Gould R. Ind. Eng. Chem., 1945, v. 37, p. 797.
97. Grüner E. Z. anorg. allgem. Chem., 1931, B. 202, S. 358.
98. Юхас А. Цветные металлы, 1960, № 9, с. 58—61.
99. Бенеславский С. И. Изв. АН СССР, серия геологическая, 1953, № 2, с. 37—40.
100. Бетехтин А. Г. Минералогия. Гос. издательство геологической литературы, 1951.
101. Белянкин Д. С. и др. Материалы по минералогии уральских бокситов. Изд. АН СССР, 1937.
102. Молдаванцев Е. П. Труды Центр. научно-исслед. геолого-разведочного института, 1934, № 2.
103. Миронов М. В., Пазухин В. А. Известия вузов. Цветная металлургия, 1959, № 1, с. 83—90.
104. Беляев А. И., Коленкова М. А. Труды Московского института цветных металлов и золота, 1957, т. 3, вып. 26, с. 120—131.
105. Белов Н. В. Структуры ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, 1947.
106. Щенков В. В. Цветные металлы, 1945, № 5, с. 47—53.
107. Труды ВАМИ, Металлургиздат, № 37, 1957.
108. Кузнецов С. И., Баженин С. Ф. Цветные металлы, 1957, № 4, с. 49—51.
109. Пономарев В. Д., Сажин В. С. Цветные металлы, 1957, № 12, с. 45—51.
110. Пономарев В. Д. и др. Сб. Цветная металлургия, изд. АН КазССР, 1962, т. IV, с. 62—75.
111. Смирнов М. Н., Выдревич Е. З. Цветные металлы, 1959, № 8, с. 39—44.

К главе II

1. Косов Б. М. В книге «Основы металлургии», т. I, ч. I. Металлургиздат, 1961, с. 139—182.
2. Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. Металлургиздат, 1955.
3. Абашин Г. И., Погосян Г. М. Технология получения вольфрама и молибдена. Металлургиздат, 1960.
4. Смиттелс К. Д. Вольфрам. Металлургиздат, 1958.
5. Богомильская Е. П., Крейн О. Е. В кн. «Основы металлургии», т. IV. Изд-во «Металлургия», 1967, с. 84—127.
6. Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов. ЦИИН ЦМ, 1960.
7. Масленицкий И. Н. Цветные металлы, 1939, № 4—5, с. 140—143.
8. Burwell B. Mining World, 1952, № 14, с. 33—37.
9. Burwell B. Mining World, 1955, № 17, с. 44—47.
10. Масленицкий И. Н. Обогащение руд, 1957, № 4, с. 3—10.
11. Перлов П. М. Обогащение руд, 1958, № 1, с. 25—34.
12. Бойко В. А. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1959, № 15, с. 25—29.
13. Дубинин В. М. и др. Цветные металлы, 1965, № 9, с. 12—18.
14. Масленицкий Н. Н. и др. В сб. «Автоклавные процессы в цветной металлургии», ЦИИН ЦМ, 1966, с. 208—219.

15. Владавский И. Х., Перлов П. М. Научно-информац. бюллетень ин-та «Механобр», 1949, № 1, с. 17—26.
16. Малахов Д. А. Применение автоклавно-содового процесса для переработки труднообогатимых вольфрамитовых продуктов. Изд. ВНИИ-1, Магадан, 1956.
17. Перлов П. М., Попрукайло В. М. Обогащение руд, 1959, № 5, с. 15—19.
18. Перлов П. М. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1961, № 18, с. 26—29.
19. Масленицкий Н. Н., Перлов П. М. В книге «Труды IV сессии института «Механобр». Металлургиздат, 1961, с. 342—354.
20. Соболь С. И. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1958, № 20, с. 22—25.
21. Беликов В. В., Масленицкий И. Н. Обогащение руд, 1965, № 4, с. 20—25.
22. Зеликман А. Н. Металлургия вольфрама и молибдена. Металлургиздат, 1949 .
23. Масленицкий Н. Н. В сб. «Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия». Изд-во «Наука», 1967, с. 19—25.
24. Масленицкий И. Н., Беликов В. В. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1965, № 13, с. 25—28.
25. Беликов В. В. Известия вузов. Цветная металлургия, 1965, № 4, с. 78—83.
26. Масленицкий И. Н., Беликов В. В. Бюлл. изобр. и тов. знаков, 1964, № 19, с. 36 (Авторское свидетельство № 165545).
27. Масленицкий И. Н. и др. Бюллетень изобретений и тов. знаков, 1957, № 8, с. 65 (Авторское свидетельство № 108032).
28. Baker D. Mining World, 1944, № 2, p. 44—49.
29. Зеликман А. Н., Ракова Н. Н. В сб. «Автоклавные процессы в цветной металлургии». Изд-во ЦИИН ЦМ, 1966, с. 152—161.
30. Беликов В. В. Масленицкий Н. Н. и др. Цветные металлы, 1968, № 10, с. 85.

К главе III

1. Сулливан Дж. Д. В сб. «Металлургия меди», ОНТИ, М.—Л., 1937, с. 338—365.
2. Warren I. H. Australian Journal of Applied Science, v. 7, № 4, 1956, p. 346—358.
3. Чугаев Л. В., Масленицкий И. Н. Труды института «Гипроникель», вып. 24. Л. 1965, с. 31—47.
4. Соболь С. И., Горячкин В. И. и др. В сб. «Металлургия цветных металлов» (Гинцветмет), № 29, изд-во «Металлургия», 1968.
5. Доброхотов Г. Н., Майорова Е. В. ЖПХ, т. 36, вып. 10, 1963, с. 2148—2154.
6. Клюева А. В., Худяков И. Ф., Смирнов В. И. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1964, № 1, с. 61—65.
7. Наумов А. Я., Цейдлер А. А. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1958, № 4, с. 83—90.
8. Coward H. F. and Jones E. W. Limits of flammabiliety of gases and vapors. Bull. 503, Bureau of mines, 1952, Wasch.
9. Nashner S. The Canadian Mining and Metallurg. Bulletin. 1955, № 519, p. 396—410.

10. Соболь С. И. и др. В сб. «Металлургия цветных металлов. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки». Металлургиздат (Гинцветмет), 1961, № 18, с. 399.
11. Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов. ЦИИН ЦМ, М., 1960.
12. Тронев В. Г., Звягинцев О. Е. ДАН СССР, 1939, т. 33, № 6, с. 537—540.
13. Доброхотов Г. Н., Майорова Е. В. ЖПХ, 1962, т. 35, с. 1702—1709.
14. Forward F. A. Pat USA, № 2822263 от 4/II 1958; РЖМет, 1960, № 1, с. 86.
15. Stanczyk M. H., Rampacek C. Report of ivestig № 6193, U. S. Bureau of Mines, 1963.
16. Бьёрлинг Г. Ж. Проблемы современной металлургии, 1955, № 3, с. 49.
17. Forward F. A., Veltman H. A. J. of Metals, 1959, v. 11, № 12, pp. 836—840.
18. Нелень И. М. В сб. «Металлургия цветных металлов и методы анализа». (Гинцветмет), № 23. Изд-во «Металлургия», 1965, с. 304—322.
19. J. Mining and Metallurg. Inst. Japan, 1964, 80, № 909, pp. 326—330.
20. Хангелайн Ф., Гирш Е. Ж. «Проблемы современной металлургии», 1961, № 4 (58), с. 82—92.
21. Доброхотов Г. Н., Онучкина Н. И. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1964, № 5, с. 51—57.
22. Нелень И. М., Соболь С. И. В сб. «Обогащение и металлургия цветных металлов» (Гинцветмет), 1959, № 15, с. 447—475.
23. Разуваев Г. А. и др. ЖПХ, 1933, т. 6, вып. 2, с. 206—219.
24. Нелень И. М., Соболь С. И. В сб. «Обогащение и металлургия цветных металлов» (Гинцветмет), 1959, № 15, с. 476—480.
25. Шнеерсон Я. М. и др. Труды проектного и научно-исследовательского института «Гипроникель». Л., 1965, № 22, с. 109—122.
26. Шнеерсон Я. М. и др. Труды института «Гипроникель», 1966, № 29, с. 24—38, 44—56.
27. Гинзбург И. И. В сб. «Геохимия и геология древней коры выветривания на Урале» (Институт геологических наук АН СССР), вып. 81, 1947, № 2.
28. Сауков А. А. Геохимия. Госгеолиздат, 1951, с. 347—348.
29. Forward F. A. J. of Metals, 1955, № 3, pp. 457—463. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1956, № 8 (61), с. 28—32.
30. Соболь С. И. В сб. «Основы металлургии», т. I, ч. II. Металлургиздат, 1961, с. 222—271.
31. Доброхотов Г. Н. Цветные металлы, 1956, № 2, с. 27—33.
32. Соболь С. И., Спиридонова В. И. В сб. «Обогащение и металлургия цветных металлов» (Гинцветмет), № 13. Металлургиздат, 1957, с. 89—101.
33. Mckay D. R. Halpern J. Trans. of the Metallurg. Society of AIME, 1958, v. 212, № 3, p. 301—309.
34. Colthoff J. M., Overholser L. G. J. of Physical Chem. 1939, v. 43, № 6, p. 767—800.
35. Bushele C. H. G., Krauss C. J. Canad. mining and metallurgical Bull., 1962, 55, № 601, pp. 314—318.
36. Cornelius R. J., Woodcock J. T. Proc. Australasian Inst. Mining Met., 1958, № 185, p. 65—107.
37. Downes K. W., Bruce R. W. The Canad. mining and metallurgical Bull., 1955, v. 48, № 515, p. 127.

38. Forward F. A., Warren I. H. Metallurgical Rev, v. 5, № 18, 1960, p. 137—161.
39. Коган Д. И. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1958, № 3, с. 49—53.
40. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954.
41. Справочник химика, т. III. Госхимиздат, 1952.
42. Кольтгоф И. М., Стенгер В. А. Объемный анализ, т. I. Госхимиздат, 1950.
43. Gzamanske G. K. Economic geology, 1959, v. 54, p. 57—63.
44. Капустинский А. Ф. ДАН СССР, 1940, т. 28, № 2, с. 140—3.
45. Пономарева Е. И., Свирчевская Е. Г. Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР, т. I, с. 58—64, Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1959.
46. Пономарева Е. И. и др. Труды Института металлургии и обогащения, АН КазССР, т. 6, с. 30—33. Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1963.
47. Jangg G., Bach H. Berg. und Hüttenw. Mh, 1958, v. 103, s. 297.
48. Janng G. Z. Erzbergbau und Metallhüttenwes, 1963, p. 16.
49. Янг Г. и др. Экспресс-информация ВИНИТИ. Цветная металлургия, 1964, № 1, реф. 2.
50. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1947.
51. Jones E. V. a. o. J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, p. 267—271.
52. Горячкин В. И., Соболь С. И. Металлургия цветных металлов и методы анализа. (Гинцветмет), № 23. Изд-во «Металлургия», 1965, с. 252—262.
53. Posnjak E., Mervin H. J. Amer. Chem. Soc., 1922, v. 44, p. 1967.
54. Henry J., King G. B. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1282—6.
55. Skott T., Davey P. Australian Journal of Appl. Science, v. 13, № 4, 1962, p. 229—246.
56. Bretsznajder S., Kawecki W. Roszniki Chemii, 1955, № 29, p. 287.
57. Sobol S. I. Revista tecnologica, 1966, v. 4, № 4, p. 3—19 (La Havana, Cuba).
58. В сб. «Автоклавные процессы в цветной металлургии». ЦИИН ЦМ, 1966, с. 12—25.
59. Scott T. R. In «Unit processes in hydrometallurgy», 1964, p. 169—181, N—Y—Lond.
60. Леках Н. Б., Галинкер И. С. ЖФХ, 1965, т. 39, № 6, с. 1318—20.
61. Худяков И. Ф. и др. ДАН СССР, 1963, т. 148, № 3, с. 654—7.
62. Кононов А. В., Соболь С. И. В сб. «Физико-химические основы металлургических процессов» (Гинцветмет). Изд-во «Металлургия», № 26, 1968, с. 96—103.
63. Pray H. A. a. o. Ind. Engng. Chem., 1952, v. 44, p. 1146—51.
64. Wiebe R., Gaddy V. J. Amer. Soc., 1941, № 2, p. 475—6.
65. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. ИЛ, 1952, с. 352.
66. Гонглиашвили А. Н. и др. Сообщения Академии наук Груз. ССР, 1960, т. 25, № 4, стр. 533—38.
67а. Гонглиашвили А. Н. и др. Сообщения Академии наук Груз. ССР, 1962, т. 29, № 4, с. 405—12.
67. Доброхотов Г. Н. Труды института «Гипроникель», Л., 1965, вып. 22, с. 83—108.
68. Pawlek F. Пат. ФРГ № 888929 от 7/IX 1953. РЖХим, 1955, № 18, с. 253.

69. Discher E., Pawlek F. Z. f. Erzbergbau und Metallhüttenwes. 1957, B. 10, H. 4, S. 158—66 (РЖмет, 1965, № 5, реф. 5Г101П).
70. Соболь С. И. и др. Авт. свид. СССР № 191810. Бюлл. изобр. и тов. знаков, 1967, № 4.
71. РЖМет, 1966, № 5, реф. 5Г197, франц. патент, № 1391743, заявл. 31/X 1963, опубл. 1/II 1965.
72. Грейвер Н. С. и др. Основы металлургии, т. II. Металлургиздат, 1962, с. 589—95.
73. The Canadian Mining and Metallurgical Bull, 1961, № 7, p. 530—38; Цветная металлургия, ЦИИН ЦМ, 1962, № 4, с. 38—43.
74. Куперман Г. М. и др. Труды Института химии АН Груз. ССР, 1962, № 16, с. 9—13.
75. Тронев В. Г., Бондин С. М. ДАН СССР, 1939, т. 23, № 6, с. 541—43.
76. Forward F. A., Veltman H. J. of Metals, 1959, v. 11, № 12, p. 836—40.
77. Forward F., Veltman H. Metallurgical Society Conference, 1961, v. 8, p. 1255—75.
78. РЖХим, 1963, № 7, реф. 7Л65П.
79. Нелень И. М., Кононов А. В. Цветная металлургия, 1964, № 24 (293), с. 21—28.
80. Нелень И. М. В сб. «Автоклавные процессы в цветной металлургии». ЦИИН ЦМ, 1966, с. 99—117.
81. Ярославцев А. С., Смирнов В. И. Цветные металлы, 1964, № 2, с. 26—30.
82. Ярославцев А. С., Смирнов В. И. Известия вузов. Цветная металлургия, 1964, № 5, с. 58—62.
83. Турчанинов В. В., Синакевич А. В. Научные труды Иргиредмета, 1963, вып. 11, с. 301—313.
84. Halpern J. a. o. Trans. AIME, v. 197, 1953, p. 554.
85. Seraphim D. P., Samis C. S. J. Metals, v. 8, № 8, 1956, p. 1096—1099.
86. Forward F. A. a. o. Int. Mineral Processing Congress, Lond. 6—9 apr. 1960.
87. Forward F. A. a. o. Unit. processes in hydrometallurgy, Gordon and Breach Sci. Publ. N—Y. — Lond., 1964, p. 326—343.
88. Соболь С. И. Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов, ЦИИН ЦМ, 1960, с. 136—138.
89. Соболь С. И. Автоклавные процессы в цветной металлургии. Цветметинформация, 1966, с. 118—131.
90. Пономарева Е. И., Свирчевская Е. Г. Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР, № 8, с. 32. Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1958.
91. Forward F. A., Mackiw V. N. Trans. AIME, 1955, v. 203, p. 457—463.
92. Forward F. A. J. of Metals, 1953, № 6, p. 775.
93. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1956, № 6, с. 25.
94. Benson B., Colvin M. Unit process in hydrometallurgy, N.—Y.—Lond. 1964, p. 735—752.
95. Stauffer R., Lindsay S. The Canadian Mining and Metallurgical Bull. June, 1967, p. 669—74.
96. Nachner S. The Canadian Mining and Metallurg. Bull., № 519, 1955, p. 396—410.
97. Соболь С. И. Цветные металлы, 1959, № 2, с. 34—40.

98. Кульницкий Л. С. и др. Сб. технической информации. Гипроникель, 1958, № 4—5, с. 45—63.
99. Delaplaine J. W. and Cullough R. F. Mc. Chemical Engng. Progr. 1955. v. 51, № 11, p. 499—503.
100. Pearce R. F., Warner J. P., Mackiw V. N. J. Metals, v. 12, № 1, 1960, p. 28—32.
101. Проблемы современной металлургии, № 4, 1960, стр. 94—103.
102. Берлин З. Л. и др. Технический прогресс на комбинате «Североникель». Цветметинформация, 1964, с. 86—93.
103. Lee J. A. Chemic. Engng., 1959, v. 66, № 18, p. 145—52.
104. Карлсон Е. Т. и Сименс С. С. В сб. «Металлургия меди, никеля и кобальта», под ред. П. Кено. Изд-во «Металлургия», 1965, с. 292—323.
105. Пахомова Г. Н. и др. Цветная металлургия, ЦИИН ЦМ, 1963, № 9, с. 33.
106. Talbot H. L. Engineering and Mining Journal, v. 156, № 3а, 1955, p. 52—53.
107. Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В. Цветные металлы, 1965, № 4, с. 35—39.
108. Доброхотов Г. Н., Онучкина Н. И. Цветные металлы, № 3, 1957, с. 35—40.
109. Соболь С. И. Цветные металлы, 1956, № 4, с. 44—49.
110. Доброхотов Г. Н. Сб. технической информации. Гипроникель, № 4—5, 1958, с. 64—69.
111. Масленицкий И. Н., Зверевич Н. В. Цветные металлы, 1965, № 1, с. 46—47.
112. Chemical Engineering, 1958, № 1, p. 80.
113. Доброхотов Г. Н., Ратнер З. Л. Цветные металлы, 1961, № 10, с. 53.
114. Доброхотов Г. Н., Ратнер З. Л. Труды института «Гипроникель», 1962, № 12, с. 21.
115. Доброхотов Г. Н., Ратнер З. Л. Труды института «Гипроникель», 1964, № 22, с. 26.
116. Evans D. a. o. The Canadian Mining and Metallurg. Bull. 1964, august, p. 857—866.
117. Соболь С. И. В сб. «Автоклавные процессы в цветной металлургии». Цветметинформация, М., 1966, с. 82—98.
118. Mining Engng, 1967, № 6, p. 23.
119. Горячкин В. И. и др. Цветная металлургия. Цветметинформация, 1965, № 11, с. 16—17.

К главе IV

1. «Металлургия цветных металлов. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки» (Гинцветмет). Металлургиздат, М., 1961, № 18.
2. Нелень И. М., Соболь С. И. Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов. ЦИИН ЦМ, Москва, 1960, с. 94.
3. Dresher W. H., a. o. J. of Metalls, 1956, p. 794.
4. Дарбинян М. В. В сб. «Рений», АН СССР, 1961, с. 67—74.
5. Форвард Ф. А., Халперн Дж. ЖПХ, 1957, № 1, с. 3—25.

6. С о б о л ь С. И. и др. Бюллетень ЦИИН ЦМ, № 12, 1959, с. 27.
7. С о б о л ь С. И., Б е р л и н З. Л. и др. В сб. «Обогащение, металлургия цветных металлов и методы анализа» (Гинцветмет). Металлургиздат, 1962, № 19, с. 319.
8. С о б о л ь С. И. В сб. «Обогащение и металлургия цветных металлов» (Гинцветмет), 1959, № 15, с. 481—491.

К главе V

1. К а р л с о н Е. Т., С и м е н с С. С. В сб. «Металлургия меди, никеля и кобальта». Изд-во «Металлургия», 1965, с. 292—323.
2. С о б о л ь С. И., Г о р я ч к и н В. И. Цветная металлургия, ЦИИН ЦМ, 1961, № 7, с. 28.
3. С о б о л ь С. И. и др. Цветная металлургия, ЦИИН ЦМ, 1962, № 24, с. 22.
4. Б е с о л о в А. Ф. и др. Цветная металлургия, ЦИИН ЦМ, 1964, № 15, с. 24.
5. С о б о л ь С. И., Г о р я ч к и н В. И. В сб. «Автоклавные процессы в цветной металлургии», ЦИИН ЦМ, 1966, с. 5—11, 12—25.
6. С о б о л ь С. И. и др. Авт. свид. № 169791. Бюлл. изобр. и тов. знаков, 1965, № 7.
7. S o b o l S. I. (Соболь С. И.). Revista technologica. La Habana, Cuba, 1966, № 4, 3—19.

К главе VI

1. B o d l a e n d e r G. Z. Angew. Chem. B. 9, 1896, s. 583—587.
2. D e i t z G., H a l p e r n J. J. Metals, v. 5, № 9, sec. 1, 1953, p. 1109—1115.
3. П л а к с и н И. Н. Металлургия благородных металлов. Металлургиздат, 1958.
4. П л а к с и н И. Н. Кислород, 1945, № 3, с. 17—32.
5. П л а к с и н И. Н. Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами. ГОНТИ, 1937.
6. П л а к с и н И. Н., Ш а б а р и н С. К. Известия сектора физико-химического анализа АН СССР, 1939, т. 12, с. 65—84.
7. П л а к с и н И. Н., С и н е л ь н и к о в а А. И. Известия сектора физико-химического анализа АН СССР, 1941, № 14, с. 303—316.
8. П л а к с и н И. Н., С и н е л ь н и к о в а А. И. Юбилейный сборник научных трудов Минцветметзолото, 1940, № 9, с. 389—408.
9. К а к о в с к и й И. А., Х о л м а н с к и х Ю. Б. Известия АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1959, № 5, с. 97—106.
10. К а к о в с к и й И. А., Х о л м а н с к и х Ю. Б. Известия АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1960, № 5, с. 207—218.
11. Л е в и ч В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, 1959.
12. P r e n t i c e T. K. Chem. Met. a Min. Soc. of South Africa, 1935, № 9, p. 214.
13. П л а к с и н И. Н., З е ф и р о в А. П. Советская золотопромышленность, 1937, № 2, с. 69—75.
14. П л а к с и н И. Н. и др. Сборник трудов Минцветметзолото, 1945, № 11, с. 103—114.
15. Л е о н о в С. Б. и др. Известия вузов. Цветная металлургия, 1958, № 3, с. 94—96.
16. К а к о в с к и й И. А. Известия АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1957, № 7, с. 29—34.
17. Т ю р и н Н. Г., К а к о в с к и й И. А. Бюллетень «Цветная металлургия», 1959, № 22, с. 26—32.

18. С о б о л ь С. И. и др. Цветные металлы, 1956, № 4, с. 44—49.
19. С и н е л ь н и к о в а А. И., П л а к с и н И. Н. Известия вузов, Цветная металлургия, 1960, № 5, с. 95—98.
20. К а к о в с к и й И. А., Т ю р и н Н. Г. Известия вузов, Цветная металлургия, 1962, № 2, с. 104—110.
21. Т р о н е в В. Г. ДАН СССР, 1937, т. 15, № 9, с. 547—550.
22. Т р о н е в В. Г., Б о н д и н С. М. Известия сектора платины и других благородных металлов, ИОНХ, 1938, вып. 15, с. 113—123.
23. М а с л е н и ц к и й И. Н. Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени Горного института. Металлургиздат, 1956, т. XXXII, вып. 3, с. 249—270.
24. М а с л е н и ц к и й И. Н. Известия вузов, Цветная металлургия, 1958, № 4, с. 103—108.
25. М а з у р о в а А. А., П л а к с и н И. Н. Известия вузов, Цветная металлургия, 1958, № 2, с. 100—107.
26. С и н е л ь н и к о в а А. И., П л а к с и н И. Н. Известия вузов, Цветная металлургия, 1960, № 4, с. 76—80.
27. С и н е л ь н и к о в а А. И., П л а к с и н И. Н. Сборник научных трудов Минцветметзолото, 1958, № 31, с. 298—300.

К главе VII

1. Б е к е т о в Н. Н. Сборник избранных произведений. Изд-во АН СССР, 1954.
2. И п а т ь е в В. В. ЖОХ, 1937, № 1, с. 537—548.
3. Д о б р о х о т о в Г. Н. Цветные металлы, 1956, № 2, с. 27—33.
4. S c h a u f e l b e r g e r F. A., R o y T. K. Bull. Inst. Mining Metallurgy, 1955, № 581, p. 375—393.
5. S c h a u f e l b e r g e r F. A., J. Metals, 1956, v. 8, № 5, sect I, p. 695—704.
6. C o u r t h e y W. G., S c h a u f e l b e r g e r F. A., Metallurg. Soc. Conf. 1961, 8, p. 1277—1290.
7. M a c k i w V. N., L i n W. C., K u n d a V. J. Metals, 1957, v. 9, № 6, p. 786—793.
8. Д о б р о х о т о в Г. Н., О н у ч к и н а Н. И. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1962, № 5, с. 72—78.
9. С о б о л ь С. И., С п и р и д о н о в а В. И. В сб. «Обогащение и металлургия цветных металлов» (Гинцветмет). Металлургиздат, 1957, № 13, с. 102—114.
10. Бюллетень Цветная металлургия, 1960, № 22, с. 51—52.
11. K n a c k e O., P a w l e k F., S ü ß m u t h E., Z. Erzbergbau und Metallhüttenwessen, 1956, B. 9, № 12, S. 566—574.
12. С о б о л ь С. И. Основы металлургии, т. I, ч. 2. Отв. ред. Грейвер Н. С. и др. Металлургиздат, 1961, с. 222—271.
13. N a c h n e r S., The Canad. Mining Metallurg. Bull., 1955, № 519, p. 396—410.
14. Extractive Metallurgy Copper, Nikel and Cobalt, N.—Y.—L., Interscience, 1961, p. 503—504.
15. K u n d a V., W a r n e r J. P., M a c k i w V. N., Canad. Mining. Metallurg. Bull., 1962, № 597, p. 25—29.
16. Engng. and Mining J., 1959, v. 160, № 12, p. 84—92.
17. С о б о л ь С. И. Бюллетень «Цветная металлургия», 1959, № 2, с. 37—42.
18. Бюллетень «Цветная металлургия», 1957, № 11—12, с. 76—77.

19. Экспресс-информация ВИНИТИ. Цветная металлургия, 1966, вып. 44, реф. 159.
20. Доброхотов Г. Н. и др. Цветные металлы, 1962, № 8, с. 44—47.
21. Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов. ЦИИН ЦМ, 1960.
22. Соболь С. И. В сб. «Металлургия цветных металлов. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки» (Гинцветмет). Металлургиздат, 1961, № 18, с. 414—437.
23. Зеликман А. Н., Ляпина З. М. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1960, № 2, с. 119—125.
24. Форвард Ф. А., Халперн Дж. ЖПХ, 1957, т. XXX, вып. I, с. 3—25.
25. Forward F. A., Halpern J., Trans. Canad. Inst. Mining Metallurg., 1953, v. 56, p. 344.
26. Ипатьев В. В., Тихомиров В. И. ЖОХ, 1931, т. I, вып. 6, с. 736—739.
27. Тронев В. Г. Изв. АН СССР, серия хим, 1937, № 2, с. 333—366.
28. Ипатьев В. В., Тронев В. Г. ДАН СССР, 1935, т. I, № 9.
29. Тронев В. Г., Бондин С. М. Известия сектора платины и других благородных металлов (ИОНХ). 1940, вып. 17, с. 143—159.
30. Тронев В. Г. ДАН СССР, 1935, т. 16, № 6, с. 325—328.
31. Тронев В. Г., Бондин С. М. Известия сектора платины и других благородных металлов (ИОНХ), 1948, вып. 22.
32. Белозерский Н. А. Карбонилы металлов. Металлургиздат, 1958.
33. Доброхотов Г. Н. ЖПХ, 1959, т. XXXII, вып. 4, с. 757—763.
34. Баух Ж. и др. Проблемы современной металлургии, 1959, № 2, с. 84—94.
35. Engng and Mining J., 1952, v. 153, N 9, p. 84.
36. Кнакке О. и др. Проблемы современной металлургии, 1961, № 1, с. 77—85.
37. Kunda V., Mackiw V. H. Canad. J. Chem. Engng., 1961, v. 39, № 6, p. 2602—264.

К главе VIII

1. Pray H. A., Schweickert C. E., Minich B. H. Ind. Eng. Chem., 1952, v. 44, № 5, p. 1146.
2. Розен А. М., Крылов В. С. Химическая промышленность, 1966, № 1, с. 51.
3. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, 1959.
4. Shultz J. C., Gaden E. L. Ind. Eng. Chem., 1956, v. 48, № 12, p. 2209.
5. Calderbank P. H. Trans. Inst. Chem. Engs., 1958, v. 36, № 6, p. 443.
6. Calderbank P. H. Trans. Inst. Chem. Engs., 1959, v. 37, № 3, p. 173.
7. Calderbank P. H., Moo-Young M. B. Chem. Eng. Sci., 1961, v. 16, № 1—2, p. 39.
8. Yoshida F. a. o. Ind. Eng. Chem., 1960, v. 52, № 5, p. 435.
9. Fuerstenau D. W., Wayman C. H. Min. Eng., 1958, v. 10, № 6, p. 694.
10. Higbie R. Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 1935, v. 31, p. 365.
11. Danckwerts P. V. Ind. Eng. Chem., 1951, v. 43, № 6, p. 1460.
12. Сборник «Процессы химической технологии. Гидродинамика, теплопередача и массопередача». Под ред. М. Е. Позина. Изд-во «Наука», М.—Л., 1965.
13. Доброхотов Г. Н., Самсонова А. Ф. Труды института «Гипроникель», 1965, № 24, с. 3.

14. Бретшнайдер С. и др. Химическая промышленность, 1963, № 3, с. 211.
15. Хавский Н. Н. и др. Цветная металлургия, ЦИИН ЦМ, 1964, № 10, с. 40.
16. Cooper C. M., Fernstrom G. A., Miller S. A. Ind. Eng. Chem., 1944, v. 35, № 6, p. 504.
17. Павлушенко И. С. и др. ЖПХ, 1961, т. XXXIV, № 4, с. 805.
18. Carpani R. E., Roxburgh A. B. Canad. Journal Chem. Eng., 1958, v. 36, № 2, p. 73.
19. Yagi S., Inoue H. Chem. Eng. Sci., 1962, v. 17, № 6, p. 411.
20. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во «Наука», 1967.
21. Кафаров В. В. Основы массопередачи. Изд-во «Высшая школа», 1962.
22. Рамм В. М., Закгейм А. Ю. ЖПХ, 1963, т. XXXVI, № 10, с. 2318.
23. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Госхимиздат, 1960.
24. Штербачек З., Тауск П. Перемешивание в химической промышленности. Госхимиздат, 1962.
25. Heuss J. M. a. o. Am. Inst. Chem. Eng. Journal, 1965, v. 11, № 5, p. 866.
26. Гасюк Г. Н. и др. ЖПХ, 1958, т. XXXI, № 7, с. 1019.
27. Рамм В. М. и др. ЖПХ, 1965, т. XXXVIII, № 9, с. 1980.
28. Кастальский А. А. Химическая промышленность, 1956, № 8, с. 489.
29. Брагинский Л. Н., Павлушенко И. С. ЖПХ, 1965, т. XXXVIII, № 6, с. 1290.
30. Friedman A. M., Lighfoot E. M. Ind. Eng. Chem., 1957, v. 49, № 8, p. 1227.
31. Доброхотов Г. Н. ЖПХ, 1959, т. XXXII, № 4, с. 757.
32. Brothman A., Wollan G. N., Feldman S. M. Chem. and Met. Eng., 1945, v. 52, № 5, p. 126.
33. Шабалин К. Н., Крылов С. Ф. Химическая промышленность, 1944, № 10—11, с. 4.
34. Доброхотов Г. Н., Майорова Е. В. Цветные металлы, 1963, № 8, с. 31.
35. Здановский А. Б. Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции. Госхимиздат, 1956.
36. Вертешев М. С., Комаровский А. А. Труды Новочеркасского политехнического института, 1957, т. 44/58, с. 18.
37. Barker J. J., Treibal R. E. Amer. Inst. Chem. Eng. Journal, 1960, v. 6, № 2, p. 289.
38. Johnson A. I., Huang Chen-Jung. Amer. Inst. Chem. Eng. Journal, 1956, v. 2, № 3, p. 412.
39. Humphrey D. W., Ness H. C. Amer. Inst. Chem. Eng. Journal, 1957, v. 3, № 2, p. 283.
40. Павлушенко И. С. и др. ЖПХ, 1961, т. XXXIV, № 2, с. 312.
41. Смирнов Н. Н. и др. ЖПХ, 1962, т. XXXV, № 1, с. 90.
42. Chilton I. H., Drew I. B., Jebens R. H. Ind. Eng. Chem., 1944, v. 36, № 6, p. 510.
43. Ward D. J., Young E. H. Chem. Eng. Progress, 1958, v. 54, № 10, p. 87.
44. Akers W. W. a. o. Chem. Eng. Progress. 1958, v. 54, № 10, p. 89.
45. Доброхотов Г. Н. В сб. «Пути совершенствования производства никеля

на базе внедрения новой техники и технологии». ЦИИН ЦМ, 1965, с. 89.
46. Доброхотов Г. Н. Труды института «Гипроникель», 1965, № 22, с. 83.
47. Kiser K. M., Hoelscher H. E. Ind. Eng. Chem., 1957, v. 49, № 6, p. 970.
48. Wilhelm R. H., Conlkin L. H., Sauer T. C. Ind. Eng. Chem., 1941, v. 33, № 3, p. 453.
49. Cummings G. H., West A. S. Ind. Eng. Chem., 1950, v. 42, № 5, p. 1082.
50. Marangozis J., Johnson A. I. Canad. Journal Chem. Eng., 1961, v. 39, № 4, p. 152.
51. Доливо-Добровольский В. В. Записки Ленинградского горного института им. Г. В. Плеханова. Госгортехиздат, 1963, т. 42, № 3, с. 3.
52. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. Изд-во «Наука», 1964.
53. Доброхотов Г. Н., Онучкина Н. И. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1964, № 5, с. 51.
54. Вишневский Н. Е. и др. Аппаратура высокого давления с герметическим приводом. Машгиз, 1960.
55. Доброхотов Г. Н. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1960, № 22, с. 34.
56. Куперман Г. М. и др. Труды института химии им. П. Г. Меликишвили АН Груз. ССР, 1963, т. XVII, № 1, с. 13.
57. Johnson D. a. o. Am. Inst. Chem. Eng. Journal, 1957, v. 3, № 3, p. 411.
58. Вэйлас С. М. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. Изд-во «Химия», 1964.
59. Johnson E. E., Thring M. W. Pilot Plants, Models and Scale-Up Methods in Chemical Engineering, Mac Graw-Hill, N. Y., 1957.
60. Карлсон Е. Т., Сименс С. С. В сб. «Металлургия меди, никеля и кобальта». Перев. с англ. под ред. А. А. Цейдлера. Изд-во «Металлургия», 1965, с. 292.
61. Смирнов В. И. и др. Металлургия меди, никеля и кобальта, т. II. Изд-во «Металлургия», 1966.
62. Синявер Б. В. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1960, № 5, с. 51.
63. Синявер Б. В. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1960, № 18, с. 49.
64. Пенько А. С. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1960, № 19, с. 45.
65. Simons C. S. Chem. Engineering, 1959, v. 66, № 2, p. 130.
66. Simons C. S. Corrosion, 1959, v. 15, № 4, p. 95.
67. Roy K. T. Ind. Eng. Chem., 1961, v. 53, № 7, p. 559.
68. Доброхотов Г. Н., Ратнер З. Л. Цветные металлы, 1961, № 10, с. 53.
69. Ратнер З. Л., Доброхотов Г. Н. Труды института «Гипроникель», 1962, № 12, с. 21.
70. Бузур-Оол Д. Б. и др. Цветная металлургия, ЦИИН ЦМ, 1963, № 20, с. 29.
71. Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов, ЦИИН ЦМ, М., 1960.
72. Берлин З. Л., Соболь С. И. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1958, № 6, с. 19.
73. Берлин З. Л. и др. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1962, № 3, с. 40.
74. Берлин З. Л., Спиридонова В. И. Бюллетень ЦИИН ЦМ, 1962, № 21, с. 34.
75. Позин М. Е. Вопросы массопередачи. Госхимиздат, 1957.
76. Keey R. B., Glen J. B. Am. Inst. Chem. Eng. Journal, 1965, v. 12, № 2, p. 401.

77. Хартман К. и др. ЖПХ, 1964, т. XXXVII, № 4, с. 838.
78. Hixson A. W., Baum S. J. Ind. Eng. Chem., 1941, v. 33, № 4, p. 478.
79. Мороз Л. С. и др. Титан и его сплавы, т. 1. Судпромгиз, 1960.
80. Галицкий Б. А. и др. Титан и его сплавы в химическом машиностроении. Машгиз, 1963.
81. Cobb J. R., Uhling H. H. Journal Electrochemical Soc., 1952, v. 99, N 1, p. 13.
82. Николаева С. А., Зашихина Т. Н. Цветные металлы, 1964, № 1, с. 54.
83. Zapffe C. A., Stainless steels, The Amer. Soc. for Metals, Cleveland, Ohio, USA, 1949.
84. Jameson G. J. Trans. Inst. Chem. Engrs., 1966, v. 44, № 3, p. 91.
85. Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Изд-во «Химия», 1965.
86. Нагиев М. Ф. Теоретические основы рециркуляционных процессов в химии. Изд-во АН СССР, 1962.
87. MacMullin R. W., Weber M. Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 1934—1935, v. XXXI, p. 409.
88. Eldridge J. W., Piret E. L. Chem. Eng. Progress, 1950, v. 46, № 6, p. 290.
89. Пассет Б. В. и др. ЖПХ, 1964, т. XXXVII, № 3, с. 645.
90. Плановский А. Н. Химическая промышленность, 1944, № 5, с. 5.
91. Плановский А. Н. Химическая промышленность, 1944, № 6, с. 5.
92. Denbigh K. G. Trans. Faraday Soc., 1944, v. XL, № 7—8, p. 352.
93. Кириллов Н. И. ЖПХ, 1940, т. XIII, № 7, с. 978.
94. Кириллов Н. И. ЖПХ, 1945, т. XVIII, № 7—8, с. 394.
95. Mattern R. V., Bilous O., Piret E. L. Amer. Inst. Chem. Eng. Journal, 1957, v. 3, № 4, p. 497.
96. Dankwerts P. V. Chem. Eng. Sci., 1953, v. 2, № 1, p. 1.
97. Вигдорчик Е. М., Шейнин А. Б. ДАН СССР, 1965, т. 160, № 3, с. 661.
98. Вигдорчик Е. М., Шейнин А. Б. ДАН СССР, 1965, т. 160, № 4, с. 879.
99. Погорелый А. Д. и др. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1960, № 2, с. 54.
100. Погорелый А. Д. и др. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1962, № 4, с. 60.
101. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering, John Wiley a. Son N. Y., 1962.
102. Нелень И. М. В сб. «Металлургия цветных металлов и методы анализа» (Гинцветмет), № 23, изд-во «Металлургия», 1965, с. 323.
103. Рамм В. М. Абсорбция газов. Изд-во «Наука», 1967.

Масленицкий Иван Николаевич,
Доливо-Добровольский Виталий Владимирович,
Доброхотов Григорий Николаевич,
Соболь Соломон Израилевич,
Чугаев Лев Владимирович,
Белинов Владимир Вениаминович

АВТОКЛАВНЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Редактор издательства *Г. А. Луцкая*
Технический редактор *Н. А. Коровина*
Переплет художника *В. З. Казакевича*

●

Сдано в производство 23/VII 1968 г.
Подписано в печать 4/II 1969 г.
Бумага № 1 $60\times90^1/_{16}$ 11 бум. л. 22 печ. л.
Уч.-изд. л. 22,69 Заказ 2198 Изд. № 3822
Т-00869 Тираж 1600 экз. Цена 1 р. 40 коп.

●

Издательство «Металлургия»

Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14

Ленинградская типография № 6 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Ленинград, ул. Моисеенко, д. 10

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
106	1 св.	—325 *мин*	—325 меш
115	23 св.	Подобное	Подробное
131	20 св.	(94)	(90)
152	Табл. 29, заголовок	[73]	[4]
155	13 св.	обмотки	обманки
173	15 св.	металлургии	металлургического
191	11 св.	Маринюк	Мариидюк
208	4 св.	содержащую	содержащих
266	Подпись к рис. 128, 1 сн.	4,14 *Мн/м*^{2} (2,2 *ат*)	4,14 *Мн/м*^{2} (42,2 *ат*)
340	8 сн.	Colthoff	Kolthoff
347	16 св.	1962	1963

Заказ 2198.